

**MONOGRAFÍA SOBRE LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN LA  
MICROCUEENCA SANTA EMILIA UBICADA EN EL MUNICIPIO DE BELÉN DE  
UMBRIA (RISARALDA) POR LA TECNICA DE CROMATOGRFÍA DE GASES**

**LAURA GUZMÁN ACEVEDO**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

**FACULTAD DE TECNOLOGÍAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PEREIRA**

**2016**

**MONOGRAFÍA SOBRE LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN LA  
MICROCUEENCA SANTA EMILIA UBICADA EN EL MUNICIPIO DE BELÉN DE  
UMBRIA (RISARALDA) POR LA TECNICA DE CROMATOGRAFÍA DE GASES**

**LAURA GUZMÁN ACEVEDO**

**Trabajo de grado bajo la modalidad de monografía presentado como  
requisito para optar al título de Químico Industrial**

**DIRECTOR:**

**ARIEL FELIPE ARCILA ZAMBRANO**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA**

**FACULTAD DE TECNOLOGÍAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PEREIRA**

**2016**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b>	<b>2</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
3.1. Objetivo General	5
3.2. Objetivos Específicos	5
<b>4. CAPITULO I: GENERALIDADES</b>	<b>6</b>
4.1. El Agua	6
4.1.1. Usos del Agua	7
4.1.1.1. Usos del Agua en el Sector Agropecuario	8
4.1.1.2. Usos del Agua en el Sector Industrial	8
4.1.1.3. Usos del Agua en el Sector de Servicios Públicos	8
4.1.2. Principales Contaminantes del Agua	8
4.1.3. Sistemas de Potabilización del Agua	9
4.2. Marco Geográfico	9
4.2.1. Ubicación del municipio de Belén de Umbría	9
4.2.2. Principales Microcuencas del Municipio de Belén de Umbría	11
4.2.3. Cuenca Abastecedora del Municipio de Belén de Umbría	12
4.2.4. Condiciones Climáticas de la Microcuenca Santa Emilia en el municipio de Belén de Umbría	12
4.3. Plaguicidas	13
4.3.1. Tipos de Plaguicidas	14
4.3.2. Rutas de Transporte de Plaguicidas al Medio Ambiente	18
4.3.3. Toxicología de los Plaguicidas	20
<b>5. CAPITULO II: LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE PLAGUICIDAS EN AGUA</b>	<b>22</b>
5.1. Legislación Internacional	22

5.2. Legislación Nacional	23
<b>6. CAPITULO III: ANALISIS DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA</b>	<b>25</b>
6.1. Tipo de Muestras	25
6.2. Métodos de Muestreos	25
6.3. Métodos de Extracción	27
6.3.1. Extracción Líquido-líquido	27
6.3.2. Extracción Sólido-líquido o Soxhlet	27
6.3.3. Extracción en Fase Sólida o Clean Up	26
6.3.4. Extracción en Fluidos Supercríticos	28
6.3.5. Extracción Asistida por Ultrasonido	28
<b>7. CAPITULO IV: TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS</b>	<b>30</b>
7.1. Cromatografía de Gases	30
7.1.1. Componentes de un Cromatógrafo de Gases	31
7.1.2. Sistemas de Inyección	32
7.1.3. Fase Móvil	33
7.1.4. Fase Estacionaria	34
7.1.5. Columnas	34
7.1.6. Detectores	34
7.2. Cromatografía Líquida	36
7.3. Espectrometría de Masas	37
7.4. Otros Métodos Analíticos	38
<b>8. CAPITULO V: ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO</b>	<b>40</b>
8.1. Exactitud	40
8.2. Rango	40
8.3. Sensibilidad	40
8.4. Precisión	41
8.5. Selectividad	41
8.6. Repetitividad	41

8.7. Reproducibilidad	41
8.8. Límite de Detección	41
8.9. Límite de Cuantificación	41
8.10. Porcentaje de Recuperación	42
<b>9. CAPITULO VI: PROTOCOLO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS</b>	43
9.1. Toma de muestras	43
9.2. Preparación de Muestras	44
9.3. Estándar	44
9.4. Metodología de Extracción	45
9.4.1. Extracción Asistida por Ultrasonido	45
9.4.2. Extracción en Fase Sólida o Clean Up	45
9.4.3. Extracción Líquido-líquido	46
9.5. Condiciones Cromatográficas	47
<b>10. DISCUSIÓN GENERAL</b>	49
<b>11. CONCLUSIONES</b>	56
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	57
<b>ANEXOS</b>	63

## INDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> Clasificación de los Plaguicidas	20
<b>TABLA 2.</b> Normatividad para Plaguicidas en Colombia	23
<b>TABLA 3.</b> Condiciones Cromatográficas	47
<b>TABLA 4.</b> Razón de Calentamiento del Cromatógrafo para Plaguicidas Organoclorados	48
<b>TABLA 5.</b> Razón de Calentamiento del Cromatógrafo para Plaguicidas Organofosforados	48
<b>TABLA 6.</b> Algunos Resultados Plaguicidas Organofosforados en Agua Cruda y Tratada	51
<b>TABLA 7.</b> Algunos Resultados Plaguicidas Clorados en Agua Cruda y Tratada	51
<b>TABLA 8.</b> Resultados de Plaguicidas Organofosforados en sedimentos	52

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo Hidrológico	6
<b>Figura 2.</b> Usos del Agua	7
<b>Figura 3.</b> División Político Administrativa Belén de Umbría	10
<b>Figura 4.</b> Ubicación de Microcuencas	11
<b>Figura 5.</b> Ubicación Microcuenca Santa Emilia	12
<b>Figura 6.</b> Ácido Fosfórico	15
<b>Figura 7.</b> Estructura básica de los Carbamatos	15
<b>Figura 8.</b> Imidacloprid (neonicotinoide)	16
<b>Figura 9.</b> Endosulfan	17
<b>Figura 10.</b> Ruta de Transporte de plaguicidas	18
<b>Figura 11.</b> Movimiento de los Plaguicidas en el Medio Ambiente	20
<b>Figura 12.</b> Muestreo Manual	26
<b>Figura 13.</b> Muestreo Automático	26
<b>Figura 14.</b> Componentes de un Cromatógrafo	31
<b>Figura 15.</b> Sistema de Inyección	33
<b>Figura 16.</b> Muestras de Agua y Sedimentos	44
<b>Figura 17.</b> Extracción Asistida por Ultrasonido	45
<b>Figura 18.</b> Extracción en Fase Sólida o Clean Up	46
<b>Figura 19.</b> Esquema de Extracción Líquido-líquido	46
<b>Figura 20.</b> Proceso de Rotaevaporación	47
<b>Figura 21.</b> Cromatograma Muestra N° 1 Agua Cruda	67
<b>Figura 22.</b> Cromatograma Muestra N° 2 Agua Cruda	67
<b>Figura 23.</b> Cromatograma Muestra N° 3 Agua Cruda	68
<b>Figura 24.</b> Cromatograma Muestra N° 4 Agua Cruda	68
<b>Figura 25.</b> Cromatograma Muestra N° 5 Agua Cruda	69
<b>Figura 26.</b> Cromatograma Muestra N° 6 Agua Cruda	69

<b>Figura 27.</b> Cromatograma Muestra N°1 Agua Tratada	70
<b>Figura 28.</b> Cromatograma Muestra N°2 Agua Tratada	70
<b>Figura 29.</b> Cromatograma Muestra N°3 Agua Tratada	71
<b>Figura 30.</b> Cromatograma Muestra N°4 Agua Tratada	71
<b>Figura 31.</b> Cromatograma Muestra N°5 Agua Tratada	72
<b>Figura 32.</b> Cromatograma Muestra N°6 Agua Tratada	72
<b>Figura 33.</b> Cromatograma Muestra N° 1 Agua Cruda	73
<b>Figura 34.</b> Cromatograma Muestra N° 2 Agua Cruda	73
<b>Figura 35.</b> Cromatograma Muestra N° 3 Agua Cruda	74
<b>Figura 36.</b> Cromatograma Muestra N° 4 Agua Cruda	74
<b>Figura 37.</b> Cromatograma Muestra N° 5 Agua Cruda	75
<b>Figura 38.</b> Cromatograma Muestra N° 6 Agua Cruda	75
<b>Figura 39.</b> Cromatograma Muestra N°1 Agua Tratada	76
<b>Figura 40.</b> Cromatograma Muestra N°2 Agua Tratada	76
<b>Figura 41.</b> Cromatograma Muestra N°3 Agua Tratada	77
<b>Figura 42.</b> Cromatograma Muestra N°4 Agua Tratada	77
<b>Figura 43.</b> Cromatograma Muestra N°5 Agua Tratada	78
<b>Figura 44.</b> Cromatograma Muestra N°6 Agua Tratada	78
<b>Figura 45.</b> Cromatograma Muestra N°1 Sedimentos	79
<b>Figura 46.</b> Cromatograma Muestra N°2 Sedimentos	79
<b>Figura 47.</b> Cromatograma Muestra N°3 Sedimentos	80



## GLOSARIO

**Ablandamiento:** Es una técnica que sirve para eliminar la dureza del agua, causada por la presencia de iones calcio y magnesio.

**Absorción:** Es una operación unitaria, que consiste en la separación de los componentes de una mezcla gaseosa utilizando un solvente en estado líquido, con el fin de formar una solución.

**Adsorción:** Es el proceso de retención, adhesión o concentración en la superficie de un sólido de sustancias disueltas o dispersas en un fluido.

**Agentes Infecciosos:** Microorganismo capaz de producir una infección o enfermedad infecciosa. Hay factores que aumentan su capacidad para causar enfermedad y varían entre las categorías de los agentes, incluyendo: la especificidad del huésped, la capacidad de reproducción o sobrevivencia fuera del huésped y su virulencia (capacidad de causar enfermedad grave o muerte).

**Agroindustria:** Es la actividad económica que comprende la producción, industrialización y comercialización de productos agropecuarios, forestales y biológicos. Implica la agregación de valor a productos del agro, la ganadería y la silvicultura y la pesca. Facilita la durabilidad y disponibilidad del producto de una época a otra, sobre todo aquellos que son más perecederos.

**Agroquímicos:** Son las sustancias químicas o producidas sintéticamente, encaminadas a disminuir, controlar o erradicar una plaga o cualquier organismo patógeno de una planta o cultivo. Dentro de los agroquímicos podemos encontrar los plaguicidas, los fertilizantes, fitohormonas o reguladoras de crecimiento, entre otros.

**Análisis Cualitativo:** Determinaciones que se realizan con el fin de establecer la presencia de algún elemento, compuesto o fase en una muestra.

**Análisis Cuantitativo:** Determinaciones que se realizan con el fin de establecer la cantidad de algún elemento, compuesto o fase en una muestra.

**Antrópico:** Se designa todo lo que es relativo al ser humano, por oposición a lo natural, y especialmente se aplica a todas las modificaciones que sufre lo natural a causa de la acción de los humanos.

**Biodiversidad:** Conocido también como diversidad de la vida, abarca especies de animales, plantas, hongos y microorganismos que viven en un espacio

determinado. También incluye los procesos ecológicos y evolutivos que se dan a nivel de genes, especies, ecosistemas y paisajes.

**Concentración:** Es la relación entre la cantidad de soluto y la cantidad de solvente

**Contaminantes Orgánicos Persistentes:** Sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se bioacumulan en la cadena alimentaria y suponen un riesgo de causar efectos adversos a la salud humana y al medio ambiente. Este grupo de contaminantes prioritarios está compuesto de pesticidas, químicos industriales y de forma no intencionada de productos derivados de procesos industriales.

**Degradación Biológica:** Es el proceso por el cual los restos orgánicos se transforman de forma natural en humus que permitirá y contribuirá al desarrollo de nueva biomasa, cerrando así el ciclo natural de la materia.

**Desinfección:** eliminación de agentes infecciosos que están fuera del cuerpo por medio de la exposición directa a agentes químicos o físicos.

**Dosis Letal Media:** Es la dosis única que, obtenida por estadística, de una sustancias de la que puede esperarse que produzca la muerte del 50 % de los animales a los que se haya administrado. El valor DL 50 se expresa en peso de la sustancia por unidad de peso del animal (mg/kg).

**Eutrofización:** Este proceso está provocado por un exceso de nutrientes en el agua, principalmente nitrógeno y fósforo; es una de las consecuencias de los procesos de contaminación de las aguas en ríos, embalses, lagos, mares, etc.

**Estandarización:** Se refiere a un modo o método establecido, aceptado y normalmente seguido para realizar determinado tipo de actividades o funciones. Un estándar es un parámetro más o menos esperable para ciertas circunstancias o espacios y es aquello que debe ser seguido en caso de recurrir a algunos tipos de acción.

**Escorrentía:** Describe el flujo del agua, lluvia, nieve, u otras fuentes, sobre la tierra, y es un componente principal del ciclo del agua

**Emisiones:** Descarga a la atmósfera continúa o discontinua de materias, sustancias o formas de energía procedentes, directa o indirectamente, de cualquier fuente susceptible de producir contaminación atmosférica.

**Filtración:** Proceso de separación de partículas sólidas de un líquido utilizando un material poroso llamado *filtro*. La técnica consiste en verter la mezcla sólido-líquido

que se quiere tratar sobre un filtro que permita el paso del líquido pero que retenga las partículas sólidas.

**Floculación:** Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado.

**Flotación:** Operación en la que un sólido se separa de otro, basándose en que uno de ellos sobrenada en la superficie de un líquido

**Fotolisis:** Consiste en la ruptura de los enlaces químicos del agua por causa de energía radiante. Se llama fotólisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de una o más fotones con una molécula objetivo. Es el proceso en el que se basa la fotosíntesis.

**Insecto:** Es un invertebrado artrópodo de pequeño tamaño, con respiración traqueal, un par de antenas, tres pares de patas y el cuerpo diferenciado en cabeza, tórax y abdomen.

**Liposolubilidad:** Capacidad de un compuesto de ser soluble en grasas. La liposolubilidad en una sustancia química favorece su absorción por piel y su depósito en tejidos ricos en grasas, así como, desfavorece su excreción

**Lixiviación:** Es un proceso físico de transferencia de materia que ocurre cuando un “solvente líquido” atraviesa un “sólido” produciendo la elusión de algún “componente soluble” (soluto) en dicho sólido.

**Microcuenca:** Terreno delimitado por las partes altas de una montaña, donde se concentra el agua lluvia que es consumida por el suelo para luego desplazarse por un cauce y desembocar en una quebrada, río o lago.

**Organolépticos:** Características de una muestra que permiten realizar una valoración cualitativa

**Parasito:** Organismo Que se alimenta de las sustancias que elabora un ser vivo de distinta especie, viviendo en su interior o sobre su superficie, con lo que suele causarle algún daño o enfermedad.

**Plaga:** Irrupción súbita y multitudinaria de insectos, animales u otros organismos de una misma especie que provoca diversos tipos de perjuicios.

**Plaguicida:** Sustancias u organismos capaces de exterminar toda vida animal o vegetal que pueda afectar a la salud, la alimentación o a la economía del hombre. Entre los plaguicidas se encuentran los insecticidas, acaricidas, herbicidas y fungicidas. Se trata de sustancias mayormente a la protección vegetal o productos

fitosanitarios, principalmente de origen químico para combatir y controlar plagas y/o transmisores de enfermedades bacterianas o virales de los cultivos y productos que controlan a algunas especies vegetales que compiten con los cultivos.

**Potabilización:** Es un proceso que se lleva a cabo sobre cualquier agua para transformarla en agua potable y de esta manera hacerla absolutamente apta para el consumo humano. La potabilización, mayormente, se realiza sobre aguas originadas en manantiales naturales y en aguas subterráneas.

**Precipitación:** Es cualquier producto de la condensación del vapor de agua atmosférico que se deposita en la superficie de la Tierra.

**Residuos:** Material que pierde utilidad tras haber cumplido con su misión o servido para realizar un determinado trabajo. El concepto se emplea como sinónimo de basura por hacer referencia a los desechos que el hombre ha producido.

**Sedimentos:** Es la materia que, después de haber estado en suspensión en un líquido, termina en el fondo por su mayor gravedad.

**Teratógeno:** Es un agente capaz de causar un defecto congénito.

**Toxicidad Aguda:** Es la capacidad de ser letal en bajas dosis en seres humanos.

**Vertimiento:** Es la disposición controlada o no de un residuo líquido doméstico, industrial, urbano agropecuario, minero, etc.

## 1. INTRODUCCIÓN

Colombia, se ha caracterizado por su alta producción agrícola más que industrial, a través de los tiempos se ha visto reflejado un cambio en las principales actividades económicas, puesto que inicialmente, se caracterizó por ser un país netamente cafetero; en la actualidad, se ha presentado una variación haciendo una producción alternada con diferentes cultivos, para obtener una mayor variedad y rentabilidad.

El mantenimiento de los diferentes cultivos ha generado un incremento en los contaminantes al medio ambiente, ya que aunque se hace necesario fertilizar los suelos para mayor aprovechamiento de los recursos, también es necesario emplear productos que protejan los cultivos de las diferentes plagas e insectos que puedan afectar el rendimiento de la producción del cultivo. El suelo y el agua son los recursos principalmente afectados por la utilización de agroquímicos en los cultivos, ya que al ser estos productos necesarios para el bienestar de los cultivos y de las personas, el uso en exceso o la mala dosificación de estos, afectan la calidad de los recursos naturales que por acumulación de los principios activos de los agroquímicos, se convierten en un riesgo en especial para los seres vivos.

Al encontrar cultivos variados cerca de las fuentes hídricas, la utilización de estos plaguicidas pasa de ser un beneficio a un foco de contaminación importante, al estar constituidos principalmente por compuestos químicos como lo son: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides; los compuestos antes mencionados tienen en su estructura elementos perjudiciales para la salud, ya que pueden generar interferencias y como consecuencia se pueden esperar mal formaciones genéticas, neurológicas y cáncer. [1]

Su toxicidad ha sido confirmada por diferentes estudios: afectan los procesos reproductivos, alteran la respuesta inmunológica, alteran el metabolismo lipídico, el transporte de vitaminas y de glucosa. Algunos son considerados mutagénicos, teratogénicos o carcinogénicos, no solo en la especie humana, sino también en las comunidades bióticas con diferente nivel de sensibilidad. [2]

Al ser el uso de estos productos absolutamente necesario, se hace indispensable recurrir a alternativas que disminuyan los riesgos que pueden generar, ya sea implementando técnicas de detección temprana para aplicar los tratamientos necesarios o controlar la implementación de los agroquímicos en la cercanía de las fuentes hídricas.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Según la organización mundial de la salud, la calidad del agua es una cuestión que preocupa a países de todo el mundo desarrollados y en desarrollo, por su repercusión en la salud de la población en general, son factores de riesgo los agentes infecciosos, los productos químicos tóxicos y la contaminación radiológica; por esta razón la calidad del agua está relacionado en la mayoría de los objetivos del milenio que fueron fijados en el año 2000 con el fin de que en el año 2015 se redujeran los factores que alteran de manera negativa la calidad de vida de las personas. Diversos factores como el incremento de la población mundial y el desarrollo tecnológico y económico, ha traído como consecuencia un serio impacto negativo en el medio ambiente. [3]

La OMS considera que existen tres millones de casos al año de intoxicaciones por plaguicidas, de los cuáles el 10% corresponde a casos letales. La mayoría de las intoxicaciones por plaguicidas del tipo carbamatos, organofosforados y organoclorados corresponden a los países del tercer mundo, aun cuando menos del 20% de los plaguicidas mundiales, son usados en estas naciones. En consecuencia, dichas intoxicaciones por plaguicidas transgreden los planes de beneficios de los sistemas de salud e inducen sobrecostos en estructuras administrativas financieramente enfermas; el objetivo principal de los plaguicidas consiste en prevenir, controlar o destruir la acción de organismos o microorganismos que afectan los intereses humanos.

La cantidad de desechos y residuos peligrosos generados a nivel mundial se ha visto reflejada en la disminución de la calidad de los recursos naturales renovables y no renovables. Al aumentar la producción de los diferentes productos alimenticios para satisfacer las necesidades básicas de la sociedad, fue necesario introducir una serie de agroquímicos en los cultivos con el fin de cumplir los diferentes requerimientos de nutrientes para cada tipo de suelo y de cultivo, adicional a esto se debía controlar una serie de enfermedades y plagas que ocasionaron inconvenientes y perdidas en los diferentes productos agrícolas perjudicando la calidad del producto y de esta manera la economía de los agricultores. Uno de los principales problemas de contaminación, se encuentra asociado al desarrollo de sustancias químicas para el control de plagas, el desarrollo de la agroindustria y el desarrollo industrial en general. [4]

En Colombia y en el mundo, en respuesta a la grave problemática que se ha generado por el uso de productos químicos en el control de plagas y enfermedades en los cultivos, se han aprobado legislaciones nacionales que les permitan regular la producción y utilización de sustancias químicas peligrosas, que

además de esto están fundamentadas en lo que indica la organización mundial de la salud, de lo que puede ser perjudicial para el bienestar y la integridad de las personas [4]. Para Colombia se encuentra establecido *el Decreto 1575 de 2007 y Resolución 2115 de 2007 donde se señalan las características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano.*

El Código Internacional de Conducta Sobre la Distribución y Uso de Plaguicidas de la Food and Agriculture Organization (FAO) de las Naciones Unidas, establece que un plaguicida “es la sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal; las especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan un daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos; los artículos agrícolas de consumo, la madera y sus productos, el forraje para animales o los productos que pueden administrárseles para el control de insectos, arácnidos u otras plagas corporales”. Los plaguicidas se clasifican en función de algunas de sus características principales, como son la toxicidad aguda, la vida media, la estructura química y su uso. Desde el punto de vista químico los grupos de plaguicidas más importantes son: organoclorados, organofosforados, carbamatos y piretroides; la persistencia, la liposolubilidad y la resistencia a la degradación biológica le imprimen a dichas sustancias una gran capacidad para incrementar su concentración [5-6].

El uso indebido de estos productos como una mala dosificación o una incorrecta disposición de los recipientes que los contienen, al igual que el efecto que tienen las condiciones ambientales en el momento de realizar la aplicación de estos productos, puede generar una serie de contaminantes [7].

Los plaguicidas tienen efectos positivos y negativos, los principales son: el control de plagas agrícolas y vectores de enfermedades en las plantas, control de enfermedades en humanos y animales de granja, y control o prevención de organismos que dañan estructuras en los humanos; estos son los beneficios directos, esperados por su utilización. Hay tres dominios principales en cuanto a beneficio se refiere: el ámbito social se refiere a cuestiones tales como la salud, la calidad de vida y el bienestar de las personas; el dominio económico se refiere a los ingresos por la agricultura, el costo y los beneficios; y el dominio del medio ambiente abarca, ambientes acuáticos, terrestres y aéreos. Estos dominios pueden operar a nivel comunitario, nacional o escalas globales [8].

Cuando estos productos son aplicados cerca de fuentes hídricas, tanto la vida acuática como el bienestar de las personas que se abastecen de este recurso pueden verse afectado debido a las composiciones y concentraciones en las que

se encuentra este producto en el agua. En la región se encuentran cultivos tradicionales como el café, y alternativos como el plátano, lulo, mora, aguacate, durazno y granadilla, que requieren de estos productos agroquímicos para un óptimo crecimiento. Adicionalmente, se desarrollan otras actividades como la ganadería y la piscicultura.

La determinación de los plaguicidas en el agua, se vuelve fundamental en la potabilización de este recurso debido a su grado de toxicidad; para esto se hace necesaria una serie de métodos instrumentales y técnicas analíticas. El objetivo principal de esta recopilación bibliográfica, es determinar el nivel de contaminación debido a plaguicidas organoclorados y organofosforados, al igual que plantear los métodos modernos de identificación y cuantificación de los demás tipos de plaguicidas, realizando además investigaciones acerca de las técnicas utilizadas para reducir el impacto ambiental.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Documentar la información existente para la determinación de plaguicidas en la microcuenca Santa Emilia ubicada en el municipio de Belén de Umbría mediante la técnica de cromatografía de gases, seleccionando técnicas complementarias que contribuyan al análisis integral de la contaminación generada por plaguicidas en el agua.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Recopilar información de diferentes fuentes sobre el fundamento teórico que permita realizar la determinación de plaguicidas en el agua, realizando una recopilación bibliográfica que integre datos, referencias científicas presentes en biblioteca, centros de documentación e internet.
- Seleccionar el método más viable para la determinación de plaguicidas en el agua, destacando el uso de técnicas instrumentales como recurso para su identificación y análisis.
- Plantear un método de estandarización que complemente la determinación, de manera que sea posible realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los plaguicidas en el agua.

## 4. CAPITULO I: GENERALIDADES

### 4.1. EL AGUA

Es una sustancia cuyas moléculas están compuestas por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno; se trata de un líquido inodoro, insípido e incoloro que puede encontrarse en diferentes estados, ya sea sólido, líquido o gaseoso, dependiendo de las condiciones atmosféricas a las que se localice. En principio, la existencia de agua en el planeta era ilimitada, sin embargo, del total de agua sobre el planeta el 97,5 % corresponde a agua salada en océanos y mares, el agua dulce representa tan solo el 2,5 % que se encuentran en las regiones polares, zonas glaciales y aguas subterráneas. [9]

El agua natural es una solución de diversos compuestos que se van adheriendo al agua de acuerdo a los procesos del ciclo hidrológico y que le dan un carácter diferente a las aguas naturales de acuerdo a la composición de los suelos, a su ubicación y a los procesos físicos y químicos que se realizan durante su paso.

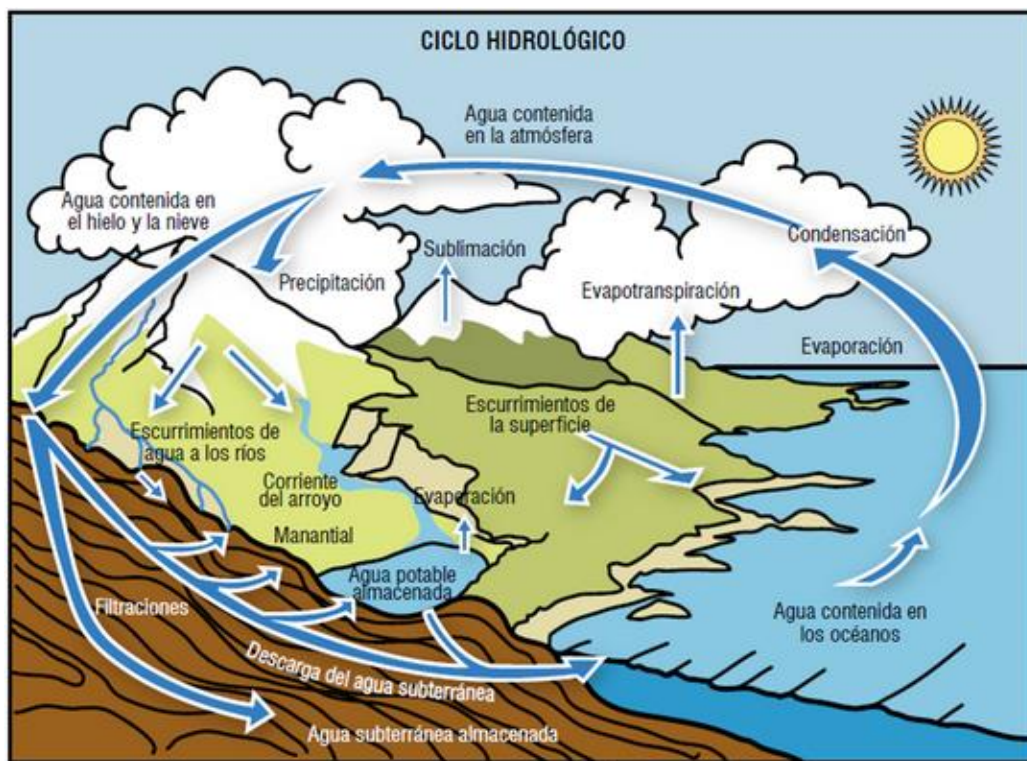


Figura 1. Ciclo Hidrológico

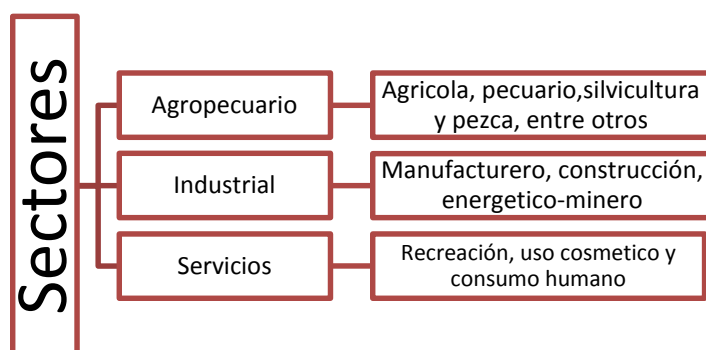
Fuente: Ideam, 2010. Estudio Nacional del Agua 2010. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Bogotá D.C

#### 4.1.1. USOS DEL AGUA

Casi 110 000 km<sup>3</sup> de precipitación caen sobre la tierra, sin incluir los océanos. De esta cantidad casi dos tercios se evapora de la tierra, o transpira de la vegetación (bosques, praderas, tierras de cultivo). Los restantes 40 000 km<sup>3</sup> por año, se convierten en escorrentía superficial (ríos y lagos) y en aguas subterráneas (acuíferos). Juntos, representan los recursos renovables de agua. Parte de esta agua se remueve mediante infraestructura instalada por humanos. La mayor parte del agua extraída es posteriormente devuelta al medio ambiente, luego de un cierto tiempo, después de que se ha utilizado, en las diferentes actividades de la cotidianidad. La calidad del agua de retorno puede haber cambiado durante el uso, debido a los contaminantes que puede adquirir en el recorrido; estos residuos se clasifican de acuerdo al grado de toxicidad que puedan generar al agua. Según el sistema de información global sobre el agua, desarrollado por la División de Tierras y Aguas de la FAO (organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura), se distinguen tres tipos de extracciones de agua: agrícolas, municipales o de servicios, e industriales (o productivo).

En Colombia, al igual que en los demás países, el uso, aprovechamiento y transformación de los recursos naturales por el sector productivo y agropecuario permiten la sostenibilidad económica; sin embargo, el producto de esta interacción resulta en el deterioro de los recursos naturales y en consecuencia del medio ambiente.

Principalmente, el sector productivo ocasiona efectos ambientales negativos por el uso insostenible de materias primas y recursos naturales como insumo para sus procesos de producción y operación, por la utilización del medio ambiente como receptor de sus descargas contaminantes (residuos, emisiones y vertimientos), y en la fase de posconsumo de los bienes y servicios [10]. Como consecuencia de esto, se hizo necesario realizar una división del sector productivo en subsectores, de manera que puedan identificarse los factores más importantes de cada uno de ellos con el fin de adelantar una gestión ambiental.



## **Figura 2. Usos del Agua**

### **4.1.1.1. Uso del Agua en el Sector agropecuario:**

El agua es un recurso natural no renovable indispensable en la agricultura, ya que todos los cultivos de diferentes productos requieren una cantidad considerable de agua para su adecuado crecimiento; adicional a esto, es empleado en la piscicultura y el mantenimiento de animales de diferentes especies, ya sea para hidratación o para limpieza. Debido al incremento en el consumo de productos provenientes del sector agropecuario, ha sido necesario aumentar las medidas de sanidad, con el fin de reducir enfermedades producidas por las condiciones de salubridad en las que se encuentran los diferentes productos, generando así un consumo de agua mayor que posteriormente se reintegrara a las fuentes hídricas en su mayoría sin un tratamiento previo.

### **4.1.1.2. Uso del Agua en el Sector Industrial:**

El agua se utiliza ampliamente en las diferentes industrias, ya que por sus propiedades puede emplearse en actividades como: producción de energía por vaporización, transferencia de calor, transporte de materias primas, fabricación de productos, lavado, entre otros. Debido a la variedad de industrias que se presentan para suplir las necesidades de las personas, lo que genera una cantidad de contaminantes que se forman en la generación y obtención de diferentes productos ya sea en la industria textil por la eliminación de colorantes, en la construcción por acumulación de desechos no biodegradables, o en la minería por la contaminación de las fuentes hídricas con metales pesados para la obtención de diferentes materiales; pasando de ser un beneficio a convertirse en un perjuicio ya que los desechos ya mencionados, pueden provocar diferentes enfermedades.

### **4.1.1.3. Uso del Agua en el Sector de Servicios**

Principalmente el agua es utilizada para diferentes actividades en cuanto a servicios se refieren, entre las que se encuentran la recreación, el uso cosmético y el agua para el consumo humano; dependiendo de la actividad en la que vaya a ser empleada se le debe realizar diferentes tratamientos para garantizar que cumpla con los parámetros exigidos por las leyes establecidas.

## **4.1.2. PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AGUA**

El crecimiento poblacional y el incremento en las diferentes actividades económicas, ha puesto en riesgo considerable los diferentes recursos naturales renovables y no renovables; existe en la actualidad serios conflictos en torno al acceso y uso del agua en zonas y espacios determinados, estos conflictos se

presentan entre autoridades sectoriales, regionales, municipales, usuarios individuales, empresas, comunidades, entre otros. [11]

Las fuentes de agua superficial son eje de desarrollo de los seres humanos que permiten el abastecimiento para las diferentes actividades socioeconómicas llevadas a cabo en los asentamientos poblacionales; no obstante muchas de esas actividades causan alteración y deterioro de las mismas. En general, las aguas superficiales están sometidas a contaminación natural como son arrastre de material particulado y disuelto y presencia de materia orgánica natural; también se consideran causa de contaminación las de origen antrópico, tales como: descarga de aguas residuales domésticas, escorrentía agrícola, efluentes de procesos industriales, entre otros. [12]

El mayor impacto sobre la salud pública se da a través de los sistemas de abastecimiento de agua; la alteración de las características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas de la fuente de abastecimiento incide directamente sobre el nivel de riesgo sanitario presente en el agua (Guía para la Vigilancia y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano), el cual se define como el riesgo de transportar agentes contaminantes que puedan causar enfermedades de origen hídrico al hombre y los animales, o alterar el normal desempeño de las labores en el hogar o la industria. [13]

#### **4.1.3. SISTEMAS DE POTABILIZACIÓN DEL AGUA**

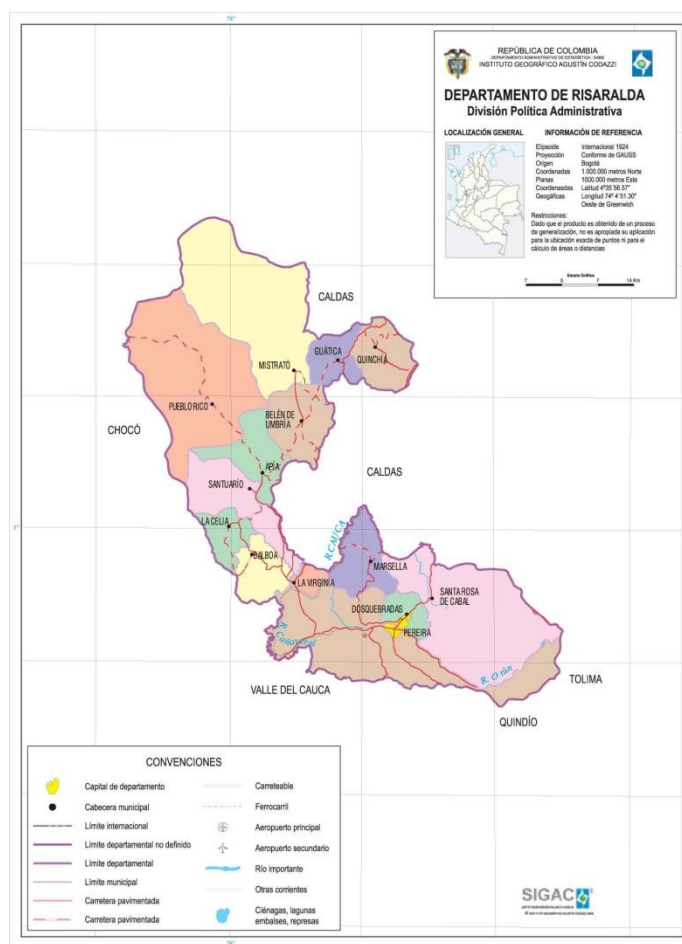
De acuerdo con la normatividad nacional vigente (RAS 2000 – Título C) los sistemas de potabilización en Colombia deben contemplar los siguientes componentes: desarenadores, prefiltros, microtamices, trampas de grasas y aceites, aireador, unidades de mezcla rápida y floculación, sedimentación, flotación, filtración, desinfección, estabilización, ablandamiento, adsorción sobre carbón activado, desferrización, desmanganetización, manejo de lodos, floculación lastrada, flotación, tanque de almacenamiento del agua tratada, dispositivos de control de las unidades de la planta e instrumentación, laboratorio, sala de dosificación y almacenamiento de los productos.

### **4.2. MARCO GEOGRÁFICO**

#### **4.2.1. UBICACIÓN DEL MUNICIPIO DE BELEN DE UMBRIA**

El municipio de Belén de Umbría se encuentra ubicado en la región centro-occidental de Colombia; específicamente en el norte del departamento de

Risaralda, perteneciendo a la subregión II, según zonificación ambiental realizada por la corporación autónoma regional de Risaralda CARDER, sus coordenadas geográficas son 5° 18" de latitud norte, 5° 8" de latitud sur, 76° de longitud oeste y los 75° 52" de longitud este, y más precisamente el área urbana se encuentra ubicada en 75° 52'9.92" de longitud y 5° 12'4.47" de latitud a una altura sobre el nivel del mar de 1564 m, según reporta el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC).



**Figura 3. División Política-Administrativa Belén de Umbría**

Por el Norte limita con los Municipios de Mistrató y Guática (Departamento de Risaralda) y Anserma (Departamento de Caldas), al Sur con los Municipios de Apia (Departamento de Risaralda) y Viterbo (Departamento de Caldas), al Oriente con los Municipios de Risaralda y Anserma (Departamento de Caldas) y al Occidente con los Municipios de Pueblo Rico y Apia (Departamento de Risaralda).

#### 4.2.2. PRINCIPALES MICROCUENCAS DEL MUNICIPIO DE BELEN DE UMBRIA.

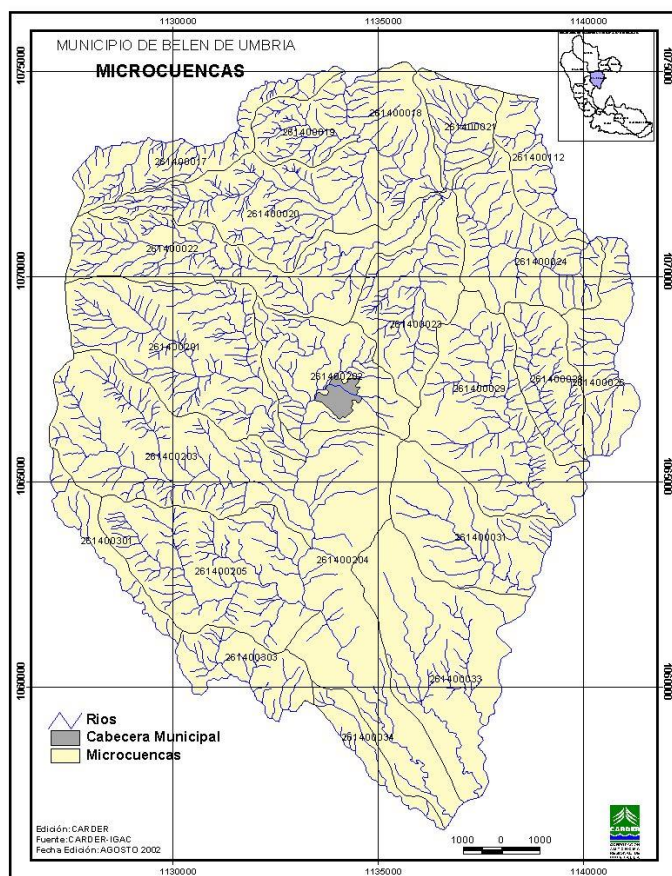


Figura 4. Ubicación de Microcuencas

Entre sus principales fuentes hídricas se destacan los ríos Risaralda y Guarne y las quebradas Sandía, Los Alpes, Santa Emilia, Chamicito, Tachiguí, La Llorona, La Selva, Chápata, Papayal, El Tigre, Tumurrama, Providencia, Peñas Blancas, Sirguía, Tribunales, Andica y Los Ángeles entre otras. El casco urbano es atravesado por la quebrada Arenales en su parte central con un recorrido Este - Oeste; hacia el sur del casco urbano se encuentra la quebrada Palmarcito también con un recorrido Este - Oeste. Estas dos quebradas desembocan a la quebrada Tenería la cual se encuentra como límite natural al occidente del casco urbano y cuyo recorrido es Norte - Sur.



#### 4.2.3. CUENCA ABASTECEDORA DEL MUNICIPIO DE BELEN DE UMBRIA

La siguiente ilustración muestra la ubicación de la cabecera municipal y las captaciones que surten el acueducto del presente municipio

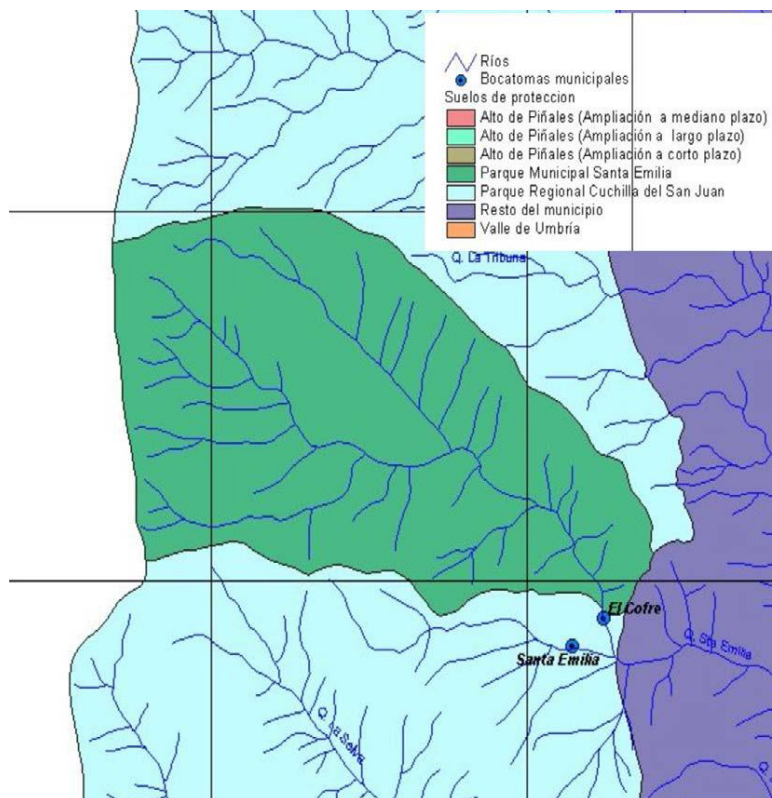


Figura 5. Ubicación microcuenca Santa Emilia

La microcuenca El Cofre se localiza al Occidente de la cabecera municipal, en jurisdicción de la vereda Santa Emilia, en las coordenadas X1130480 – Y1067794 que corresponden a la bocatoma del Acueducto. La cabecera de la quebrada se localiza a una altura que va desde los 1950 hasta los 2875 msnm.

#### 4.2.4. CONDICIONES CLIMATICAS DE LA MICROCUENCA SANTA EMILIA EN EL MUNICIPIO DE BELEN DE UMBRIA.

La temperatura promedio en el área es de 16 °C, con precipitaciones promedio de 3000 mm/anual. Existe una captación alterna llamada Santa Emilia, la que hace parte del parque natural municipal del mismo nombre.

Los suelos de la microcuenca sobre la cabecera de la fuente se encuentran bajo cobertura de bosques naturales y plantados. Cabe destacar la presencia de árboles de gran porte, sinónimo de una buena labor de conservación. Cobertura



de bosque en las zonas de alta pendiente, en especial aquellas asociadas al sistema de áreas naturales protegidas de la región y en zonas de protección en márgenes de cauces; el área de la cabecera se encuentra definida según el Plan Básico de Ordenamiento Territorial (PBOT) y el Sistema Regional de Áreas Protegidas (SIRAP) como Parque Municipal Natural Santa Emilia y Parque Regional Natural Cuchilla del San Juan cuya prioridad es la conservación / protección del agua y la biodiversidad. [14]

Las áreas protegidas representan condiciones ideales en cuanto al uso del suelo, como áreas aferentes de acueductos comunitarios, las cuales sólo requieren labores de control y vigilancia de las acciones antrópicas esporádicas como las visitas turísticas controladas y estudios científicos que allí se desarrollen. [14]

#### **4.3. PLAGUICIDAS**

Los plaguicidas son compuestos químicos que permiten combatir insectos, hongos, plantas y especies no deseadas en los diferentes cultivos, ganado, animales domésticos, del hombre y su ambiente; también son conocidos como productos quimiotoxicos, naturales y sintéticos que se emplean para controlar la vida de animales y plantas que en una forma u otra son perjudiciales para el hombre. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte. [15]

Según su actividad biológica, los plaguicidas pueden clasificarse en insecticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, esto depende si su toxicidad es específica para insectos, plantas o nematodos. También existen los atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos que coadyuvan a su destrucción por medio de estas acciones. [16]

Se clasifican en inorgánicos, orgánicos, vegetales y microorganismos vivos dependiendo de su naturaleza química. Los plaguicidas inorgánicos, vegetales y microorganismos vivos, no presentan una problemática importante desde el punto de vista de su toxicidad y evolución en el suelo. Y los orgánicos que presentan un mayor riesgo debido a su persistencia en el ambiente y su evolución en el complejo sistema del suelo. [16-17]

Los plaguicidas deben ser efectivos contra la destrucción de la plaga, deben combatir únicamente la plaga sin perjudicar la flora o fauna, deben ser económicos, el uso de ellos no debe constituir un peligro para la salud del ser

humano y es importante que conserve su capacidad de acción durante un tiempo suficiente. [16]

Además muchos de estos plaguicidas pueden atacar no solo a las plagas para las que supuestamente son selectivos, sino también pueden representar un riesgo para la salud del ser humano, y es de gran importancia el estudio de la persistencia e interacción de estos compuestos con el ambiente, con el fin de conocer el problema y poder emplear medios para reducirlos. [17]

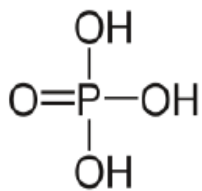
Sin embargo, se reconoce que son sustancias químicamente complejas, que una vez aplicadas en el ambiente, están sujetas a una serie de transformaciones a nivel físico, químico y biológico (fenómenos de adsorción y absorción sobre suelos y plantas, volatilización, fotólisis y degradación química o microbiana). Además que también pueden ser arrastrados por las corrientes de aire y agua que permiten su transporte a grandes distancias; hay que añadir que los residuos volátiles pasan a la atmósfera y regresan con la lluvia a otros lugares. Estas transformaciones pueden conducir a la generación de fracciones o a la degradación total de los compuestos que en sus diversas formas pueden llegar a afectar en los diferentes niveles de un ecosistema. [18]

Los plaguicidas, metales pesados y otras impurezas, son considerados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) como contaminantes de acuíferos debido a su alta toxicidad, persistencia y movilidad, además de que afectan a importantes cargas hidráulicas, como lagunas y canales de irrigación; y por sus propiedades fisicoquímicas, son resistentes a la degradación biológica. [18]

#### **4.3.1. Tipos de plaguicidas**

##### **➤ Compuestos organofosforados**

Los insecticidas fosfóricos pueden considerarse como derivados del ácido fosfórico, dependiendo de la sustitución de sus radicales pueden dar origen a nuevos grupos de compuestos en los cuales los sustituyentes tienen gran influencia en las propiedades fisicoquímicas del compuesto y se relacionan además con la capacidad de penetración, distribución, activación y/o degradación del plaguicida, con su sitio de ataque y con su potencia y selectividad. La mayoría de los plaguicidas organofosforados pueden agruparse en: fosfatos, fosforotionato, fosforoditioato, fosforotiolato, fosforoamidato, fosforodiamidato, pirofosfato, fosfonato y fosfotionato. Este tipo de compuestos es usado principalmente para combatir insectos adultos y parásitos de plantas y animales. [19]



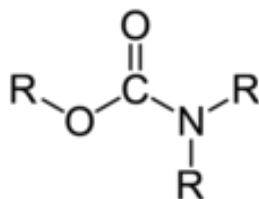
**Figura 6.** Ácido fosfórico

➤ **Compuestos carbamatos**

Los carbamatos orgánicos son compuestos ampliamente utilizados en un gran número de aplicaciones incluidas preparaciones farmacéuticas y producción de agrocompuestos (pesticidas y herbicidas). [20]

Los plaguicidas carbamatos son ésteres derivados del ácido carbámico; en general, los ésteres simples o derivados N-sustituídos del ácido carbámico, son compuestos inestables, especialmente bajo condiciones alcalinas. Las sales y ésteres del ácido carbámico son más estables que el ácido. Este incremento de la estabilidad es la base de la síntesis de muchos derivados que actúan como plaguicidas; la sustitución de uno o los dos oxígenos por azufre, hace que disminuya su actividad insecticida

La estructura básica de los carbamatos es la siguiente:



**Figura 7.** Estructura básica de los carbamatos

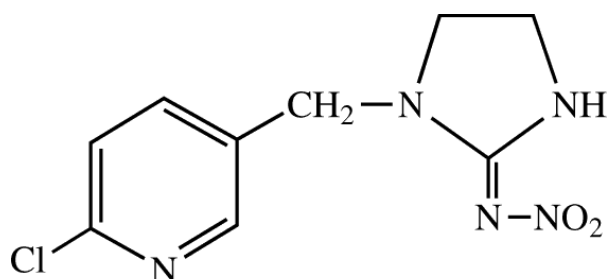
Los carbamatos se clasifican: metilcarbamatos, ditiocarbamatos, tiocarbamatos y fenilcarbamatos. [21]

➤ **Compuestos neonicotinoides**

Se los denomina Neonicotinoides o Cloronicotinilos por la presencia de un átomo de cloro en su grupo químico; el nombre nicotinoide se debe a que estos

compuestos sintéticos poseen la misma composición estructural esencial de la nicotina. Poseen el mismo mecanismo de acción que la nicotina, pero con mejores características insecticidas y menor toxicidad para mamíferos.

Actúan sobre el sistema nervioso central de los insectos, poseen amplio espectro de control, aunque más reducido que el de los piretroides. No todos los neonicotinoides tienen la misma clase toxicológica, los principios activos utilizados como curasemillas poseen una toxicidad relativamente alta hacia mamíferos y abejas. Su modo de acción en el insecto es principalmente por contacto e ingestión. Dentro del grupo de los neonicotinoides se distinguen los cloronicotinicos y tianicotinilicos. [22]



**Figura 8. Imidacloprid (Neonicotinoide)**

#### ➤ **Compuestos piretroides**

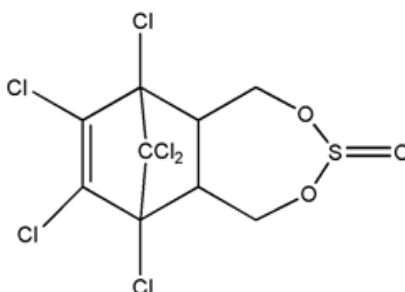
Típicamente los insecticidas piretroides son ésteres del ácido crisantémico que tienen un alto grado de lipofilia (solubilidad en grasas). Los compuestos originales de esta serie fueron las piretrinas naturales, las cuales fueron aisladas de las flores del crisantemo. La química de los piretroides y su modo de acción son clasificadas como de Tipo 1 o Tipo 2, dependiendo del alcohol substitutivo. El grupo del Tipo 1 está definido de una manera bastante amplia e incluye los piretroides que contienen desciano-3-fenoxibencil u otros alcoholes; los piretroides del Tipo 2 están definidos de una manera más estrecha en términos de su estructura química. Específicamente, ellos contienen un alcohol a-ciano-3-fenoxibencil, el cual aumenta la actividad insecticida aproximadamente por un factor de 10. [23]

#### ➤ **Compuestos organoclorados:**

Los compuestos organoclorados representan un importante grupo de contaminantes orgánicos persistentes, los cuales han causado preocupación en todo el mundo, por ser tóxicos contaminantes del ambiente. Los plaguicidas clorados, como el DDT, han sido ampliamente usados en las últimas décadas en

el control de plagas en la agricultura, así como en el área de la salud pública, y en la actualidad estos productos aún están en uso en algunos países en desarrollo. [24]

Este tipo de compuestos se caracterizan porque presentan en su estructura una gran cantidad de cloro; el tamaño y masa del átomo de cloro da como resultado una gran molécula que tiene una presión de vapor muy reducida, incrementa el punto de ebullición y reduce la solubilidad en agua. La adición de átomos de cloro incrementa así la partición de los lípidos y por consiguiente, la bioconcentración. Es decir, también estas características generan su lenta biodegradabilidad, los plaguicidas organoclorados más comunes son el Endosulfán, Aldrin, Dieldrin y Lindano. [25]



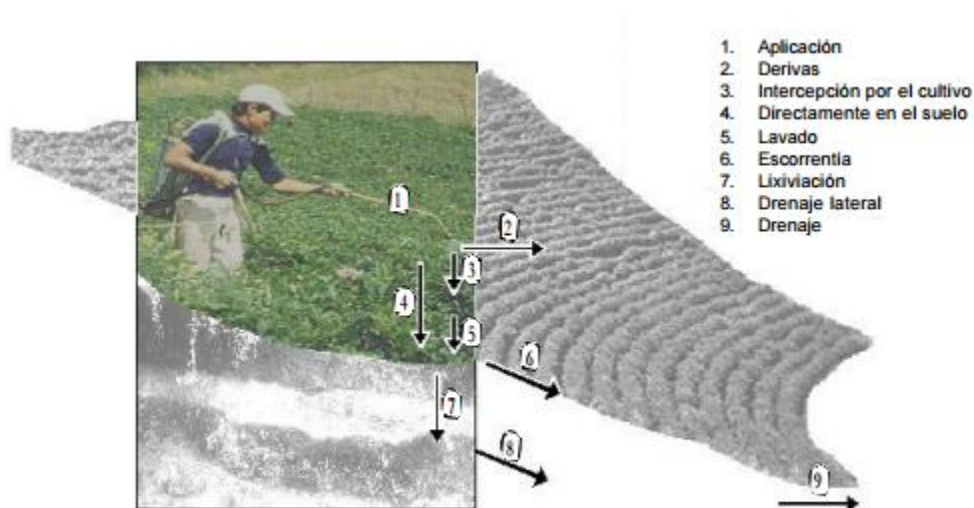
**Figura 9. Endosulfán**

Los plaguicidas químicos sintéticos son resultado de un proceso industrial de síntesis química, y se han convertido en la forma dominante del combate a las plagas. Su adecuada utilización contribuye a elevar la producción de alimentos y además, a bajo costo. Sin embargo, dada su naturaleza, al ser aplicados constantemente a suelos agrícolas generan residuos que pueden contaminar suelos, cuerpos de agua, aire y biota, llegando a afectar cadenas tróficas y como consecuencia a la salud humana. Esta contaminación puede ocurrir por medio de una serie de complejos procesos de transporte, volatilización, precipitación pluvial, escurrimientos, infiltraciones y lixiviaciones, los cuales están influidos por múltiples factores del tipo: climático, geomorfológico, edafológico, actividades antropogénicas (manejo), y por las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos. La presencia de estos residuos depende en gran medida del grado de persistencia de los plaguicidas; unos se degradan con rapidez, otros precisan de amplios periodos de tiempo. Convenios internacionales como el de Estocolmo, pretenden eliminar o restringir los contaminantes orgánicos persistentes (COP's), entre los cuales se encuentran varios plaguicidas organoclorados, con el fin de

prevenir que el inadecuado uso o alguna circunstancia no prevista desencadene algún desequilibrio medio ambiental. [26]

#### 4.3.2. RUTAS DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS AL MEDIO AMBIENTE

Una evaluación del riesgo comienza con la caracterización del lugar en donde se sospecha que hay exposición a sustancias tóxicas en humanos. Esta caracterización consiste en reunir la información que describa cualitativa y cuantitativamente el clima, los suelos, la geología e hidrología, la vegetación, la topografía con atención especial a cuerpos superficiales de agua y el cultivo que recibe la aplicación del plaguicida. Además de la información que describe al lugar de interés, se deben reunir los parámetros que describan al plaguicida en términos de propiedades químicas, físicas y metabólicas. Con la información ya mencionada, es posible identificar que componentes en el lugar pueden afectar y como afectaran al destino, el transporte, la transformación y la persistencia de la sustancia en el medio. [27]



**Figura 10. Rutas de transporte de plaguicidas**

En la figura, se representa cuáles son las principales rutas de transporte de los plaguicidas. Durante la aplicación (1) del plaguicida, se produce la deriva (2) del producto por el viento, en la agricultura de países tropicales es muy común el uso de aspersores de mochila para la aplicación, con el fin de disminuir el efecto deriva ya que los plaguicidas se aplican relativamente cerca del follaje del cultivo; por el contrario, en la agricultura a gran escala se utilizan aspersores accionados por tractor o por aspersiones realizadas vía aérea.

Posterior a la aplicación del producto, parte de este se deposita en el follaje (3) del cultivo y el resto cae a través del follaje hacia el suelo (4); en algunos casos se busca la retención y la intercepción del plaguicida en el follaje, pero en algunos casos se prefiere una aplicación directamente en la superficie del suelo (insecticidas y nematicidas).

Luego, los plaguicidas aplicados en el follaje son transportados o lavados (5) hacia el suelo por la lluvia; cuando los plaguicidas llegan a la superficie del suelo, estos pueden ser transportados por el agua al infiltrarse al subsuelo, este tipo de transporte vertical se le denomina lixiviación (6). Adicionalmente, los plaguicidas pueden ser acarreados por escorrentía superficial (7).

Es de importancia resaltar que en zonas montañosas, se presenta otro tipo de transporte, donde el agua no se mueve verticalmente hacia la capa freática, si no que se produce en flujo lateral (8) hacia localidades más bajas donde el agua lixiviada llega a aguas superficiales por afloramientos en forma de pequeñas fuentes o vertientes. La escorrentía superficial puede infiltrarse en otras partes o puede entrar a contaminar directamente in situ las aguas superficiales (9).

Una parte del plaguicida depositado en el follaje o en el suelo puede volatilizarse directamente después de su aplicación y ser transportado por el viento. Simultáneamente, durante cada uno de los procesos de transporte, el plaguicida puede degradarse en otros productos de transformación secundarios. Una fracción de los plaguicidas depositados en las hojas y en el suelo estará sujeta a degradación fotoquímica por acción de la luz solar. La fracción que finalmente llega al suelo depende de las características fisicoquímicas de los plaguicidas y de cuán persistentes son, del momento de la aplicación, de la forma de aplicación y de las condiciones meteorológicas reinantes. [28]

Los patrones de movilidad y la dispersión ambiental de los plaguicidas depende, además de las condiciones climáticas de las características geológicas del suelo, la presencia de corrientes de agua, la formula y la presentación del producto, la técnica de aplicación, la fotodegradacion y volatilización, la lixiviación y el lavado superficial del suelo. [29]



**Figura 11. Movimiento de los plaguicidas en el medio ambiente**

#### **4.3.3. TOXICOLOGIA DE LOS PLAGUICIDAS.**

*“La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una clasificación basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida ésta como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente corto”*

La estimación estadística de la cantidad de una sustancia tóxica se mide con la dosis letal media  $DL_{50}$ , se mide en mg/Kg por peso corporal, necesario para matar el 50% de animales en experimentación. La exposición puede darse a través del agua o del aire y cuando esto sucede se le llama  $CL_{50}$ . Estos dos parámetros varían según la presentación del producto, la temperatura, la edad, el sexo, entre otros factores.

<b>Categoría</b>	<b>Definición</b>	<b>Dosis letal 50 (oral agua en ratas)</b>
I	Extremadamente tóxicos	0-5 mg/Kg
II	Altamente tóxicos	5-50 mg/Kg
III	Medianamente tóxicos	50-500 mg/Kg
IV	Ligeramente tóxicos	Mayor de 500 mg/Kg



### **Tabla 1. Clasificación toxicológica de los plaguicidas**

Modificado de Instituto Nacional de Salud Colombia – Subdirección de Vigilancia y Control. Intoxicación aguda por plaguicidas. Primer semestre de 2007. [17]

El uso de plaguicidas, generalmente en agricultura, además de traer beneficios de producción, trae consigo grandes riesgos para la salud del ser humano, tales como: efectos teratógenos, daños en el sistema nervioso central, infertilidad, cáncer, daño en ojos, piel, mucosas, sistema inmunológico, y pulmones. Debido a que el ser humano tiene ciertas funciones fisiológicas similares a las de plagas que exterminan estos plaguicidas. [30]

Los reportes de la organización mundial de la salud (OMS) muestran que anualmente a nivel mundial, hay aproximadamente un millón de intoxicaciones accidentales y dos millones de intoxicaciones provocadas (suicidios) con insecticidas, de las cuales aproximadamente 200.000 terminan en la muerte WHO. (Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture. Ginebra: WHO 1990).

A pesar de que en Colombia las intoxicaciones causadas por plaguicidas representan un importante problema de salud pública debido a los múltiples usos de estos en los diferentes campos, especialmente a nivel agrícolas, las estadísticas sobre las intoxicaciones por organofosforados son muy bajas, debido principalmente a un marcado subregistro en la notificación de las intoxicaciones ocasionadas no sólo por estos compuestos, sino también por las ocasionadas con otras sustancias. [31]

## **5. CAPITULO II: LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE PLAGUICIDAS.**

### **5.1. LEGISLACIÓN INTERNACIONAL**

El Convenio de Rotterdam, fue aprobado el 10 de septiembre de 1998 por una Conferencia de Plenipotenciarios en Rotterdam, Países Bajos (El Convenio entró en vigor el 24 de febrero de 2004); el convenio promueve la responsabilidad compartida y los esfuerzos de las partes en la esfera del comercio internacional de ciertos productos químicos y contribuir a su utilización racional, todo esto con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a posibles daños.

El Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas (CoC) es el documento internacional orientativo sobre el manejo de plaguicidas para el público y las entidades privadas involucradas en o asociadas con la distribución y uso de plaguicidas. El Código fue adoptado en 1985 por la vigésima quinta sesión de la Conferencia de la FAO y desde entonces ha sido revisado varias veces. El CoC proporciona un marco orientativo para el manejo del ciclo de vida de los plaguicidas por los Gobiernos, la industria química y otros sectores interesados en el manejo de plagas y plaguicidas para prevenir el daño a los usuarios, a la población y al ambiente.

Al igual que el Convenio de Rotterdam, el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, estipula obligaciones para reducir o eliminar la producción y utilización de determinados plaguicidas y productos químicos industriales que constituyen contaminantes orgánicos persistentes. Especifica también obligaciones relativas a la importación y exportación de esas sustancias. La finalidad de los convenios de Estocolmo y Rotterdam es abordar aspectos complementarios de los esfuerzos por prevenir los peligros y riesgos que plantean los productos químicos y los plaguicidas.

El Codex Alimentarius, que es reconocido internacionalmente y cuyo objetivo es proteger la salud de los consumidores y asegurar las prácticas en el transporte internacional de alimentos. En este código se enlistan, las cantidades permitidas o límites máximos residuales de algunos alimentos en el momento de ingresar al país. [33]

## 5.2. LEGISLACIÓN NACIONAL

<b>Ley, Resolución, Decreto o Acuerdo #</b>	<b>Año de emisión</b>	<b>Entidad que emite</b>	<b>Objeto de la norma</b>
Ley 9	1979	Congreso de la República	Incluye normas generales sobre la producción, formulación, almacenamiento, distribución, movilización y aplicación de plaguicidas.
D-1843	1991	Ministerio de Salud	Reglamenta parcialmente los títulos III, V, VI, VII y XI de la Ley 9 de 1979 sobre uso y manejo de plaguicidas con el objeto de evitar que afecten la salud de la comunidad, la sanidad animal y vegetal o causen deterioro al medio ambiente
R-2471	1991	Instituto Colombiano Agropecuario o ICA	Restringe los usos de PARATHION, únicamente a plagas de algodón y pastos tecnificados y del METIL PARATHION únicamente a plagas del algodón y arroz tecnificado.
Ley 822	2003	Congreso de la Republica	Establecer los requisitos y procedimientos concordados para el registro, control y venta de agroquímicos genéricos en el territorio nacional, incluidos sus ingredientes activos grado técnico y sus formulaciones, para minimizar los riesgos de la salud humana y su impacto en el medio ambiente.
R-3759	2003	ICA	Por la cual se dictan disposiciones sobre el Registro y Control de los Plaguicidas Químicos de uso Agrícola
R-1756	2006	ICA	Por el cual se adopta el manual de procedimientos de regulación y control de plaguicidas químicos de uso agrícola.
Ley 1159	2007	Congreso de la Republica	Por medio de la cual se aprueba el “Convenio de Rotterdam para la Aplicación del Procedimiento de Consentimiento Fundamentado previo a ciertos Plaguicidas y Productos Químicos Peligrosos, Objeto de Comercio Internacional”, hecho en Rotterdam el diez (10) de septiembre de mil novecientos noventa y ocho (1998).
Decreto 377	2009	Congreso	Por medio del cual se promulga el

		de la Republica	"CONVENIO DE ESTOCOLMO SOBRE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES" hecho en Estocolmo el 22 de mayo de 2001, la "CORRECCIÓN AL ARTÍCULO 1° DEL TEXTO ORIGINAL EN ESPAÑOL" del 21 de febrero de 2003 y el "ANEXO G. AL CONVENIO DE ESTOCOLMO" del 6 de mayo de 2005"
3930	2010	Congreso de la República	Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9ª de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II del Decreto-ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.

**Tabla 2. Normatividad para plaguicidas en Colombia**

## **6. CAPITULO III: ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA**

El muestreo de agua para consumo humano, tiene por objeto establecer las actividades previas necesarias para recolectar las muestras de agua provenientes de la distribución del acueducto, teniendo en cuenta la localización del muestreo, métodos, muestras y calidad del muestreo. [33]

### **6.1. TIPO DE MUESTRAS**

#### **➤ MUESTRA SIMPLE**

Corresponde a una muestra tomada en un momento determinado, es una muestra individual y puede representar la composición de la fuente sólo en este tiempo y lugar. Se debe tener en cuenta las variaciones presentadas en el sitio de muestreo; este tipo de muestreo resulta apropiado para caracterizar la calidad del agua en un momento dado para los procedimientos de vigilancia o proveer valores mínimos y/o máximos de determinados parámetros de control. [33]

#### **➤ MUESTRA COMPUESTA**

Se refiere a la combinación de una serie de muestras simples, tomadas en diferentes periodos de tiempo que pueden ser horas, días o semanas. La mayor parte de las muestras compuestas en el tiempo se emplean para observar concentraciones promedio, usadas para calcular las respectivas cargas o la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. El uso de muestras compuestas representa un ahorro sustancial en costo y esfuerzo del laboratorio. [33]

### **6.2. METODOS DE MUESTREO**

#### **➤ MUESTREO MANUAL**

Se realiza cuando se tienen sitios de fácil acceso o aquellos que por medio de ciertas adaptaciones puedan facilitar la toma de muestras. La ventaja de éste tipo de muestreo es permitir al encargado de tomar la muestra, observarlos cambios en las características del agua en cuanto a sustancias flotantes, color, olor, aumento o disminución de caudales, entre otros. Se recomienda usar este muestreo cuando las muestras tienen características aceitosas, grasosas o materias volátiles o cuando la composición de una fuente es constante a través de un tiempo prolongado. [33]



**Figura 12. Muestreo manual**

### ➤ MUESTREO AUTOMATICO

Este tipo de muestreo se usa cuando se requiere un registro continuo. Los equipos usados para realizar los muestreos automáticos, pueden programarse para que tomen una muestra durante un tiempo determinado y a intervalos fijados; es aconsejable cuando los sitios son de difícil acceso o cuando se justifica y se tiene la facilidad de contar con un muestreador automático. Tiene como ventaja más precisión en la toma de muestras y como desventaja la complejidad de su montaje y calibración, además de que requiere revisiones continuas para evitar atascamientos u otras fallas del equipo. [33]



**Figura 13. Muestreo automático**

### ➤ MUESTREO MIXTO

Corresponde a la recolección de muestras, realizando una combinación del muestreo manual y el muestreo automático, convirtiendo el monitoreo en un

sistema integrado que permite la verificación manual de los resultados obtenidos de forma automática; dicha verificación es realizada aleatoriamente, de tal manera que se pueda realizar la calibración, ajuste y mantenimiento de los equipos automáticos.

### **6.3. METODOS DE EXTRACCIÓN**

En la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos, se hace necesario el empleo de una operación unitaria conocida como extracción, existen varios tipos de extracción, entre los que se encuentran la extracción líquido-líquido, la extracción sólido- líquido, la extracción en fase sólida o clean up, la extracción asistida por ultrasonido, la extracción con fluidos supercríticos, entre otros; el método a utilizar depende de la matriz en la que se va a realizar la extracción. [34]

#### **6.3.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**

La extracción líquido-líquido es una técnica instrumental empleada en la extracción de compuestos orgánicos, que además permite eliminar impurezas y evitar el uso de reactivos en exceso. Esta técnica se fundamenta principalmente, en el empleo de una fase acuosa y otra orgánica, de modo que generalmente el producto deseado se acumula en la fase orgánica y las impurezas se recolectan en la fase acuosa. El reparto liquido-liquido retiene las impurezas en un disolvente que se deshecha, y está basado en las diferencias entre los coeficientes de reparto de los POF y los compuestos interferentes entre disolventes inmiscibles. [34]

#### **6.3.2. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO O SOXHLET**

La extracción sólido-líquido, también conocida como soxhlet, es una operación unitaria en la que se emplea un solvente orgánico adecuado para la separación de uno o varios constituyentes solubles contenidos en un sólido inerte. La extracción Soxhlet consiste en el lavado sucesivo de una mezcla sólida con un determinado solvente que va extrayendo de la mezcla, los componentes más solubles en él. Mediante el lavado sucesivo de una mezcla, se puede extraer de ella componentes cuya solubilidad en el solvente extractante es muy baja, debido al efecto acumulado de las múltiples extracciones. [35]

### **6.3.3. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA O CLEAN UP**

La extracción en fase sólida convencional (EFS) es una técnica muy utilizada para la extracción de POF, que evita los inconvenientes asociados a la extracción con disolventes como elevado consumo de los mismos, separación incompleta de fases, e interferencias de matriz, y se obtienen ventajas como reducción de la cantidad de muestra y de tiempo de extracción. Se han desarrollado tres variantes: dispersión de matriz en fase sólida (DMFS), microextracción en fase sólida (MEFS), y extracción en fase sólida sobre barras magnéticas (ESBM). [35]

#### **➤ Extracción en fase sólida convencional (EFS).**

Esta técnica consiste en extraer los POF disueltos en una matriz acuosa al atravesar un soporte sólido donde quedan retenidos, y eluir posteriormente con una cantidad mínima de disolvente. La elección de la fase sólida depende de la polaridad de los plaguicidas y del tipo de matriz utilizada. Las más empleadas son C18, C8, Florisil y aminopropilo. El principal inconveniente es que con las muestras sólidas hay que realizar una extracción previa de los residuos de plaguicidas con algún disolvente miscible con el agua. [35]

### **6.3.4. EXTRACCIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

Es un proceso basado en la utilización de fluidos supercríticos para solubilizar compuestos de baja volatilidad presentes en una muestra. Un fluido supercrítico es aquel que cuando se encuentra por encima de su presión y temperatura críticas aumenta su poder de solvatación para fraccionar mezclas de compuestos o separar los compuestos orgánicos de los inorgánicos. Estos fluidos se comportan como líquidos al disolver el analito pero tienen la capacidad de difusión y transporte propios de los gases. Los fluidos más utilizados son CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, por ser inertes, no tóxicos y económicos. [35]

### **6.3.5. EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO**

La radiación ultrasónica de elevada intensidad representa un camino eficiente para mejorar los procesos de transferencia de masa, debido a la presencia de mecanismos tales como el viento acústico, los fenómenos de turbulencia, la presión de radiación, las compresiones y descompresiones en el material, calentamiento y/o la cavitación [36]. De las últimas técnicas de extracción desarrolladas, la extracción asistida por ultrasonido es la más económica y tiene los requerimientos instrumentales más bajos. El ultrasonido (US) se basa en el



fenómeno de la cavitación dado por la formación, crecimiento y colapso de burbujas de vapor o gas debido a la acción del campo ultrasonoro dentro de un líquido. El tiempo de vida de la burbujas es del orden de los microsegundos, su implosión violenta genera, de manera localizada y transitoria, elevadas temperaturas (5000 oC) en el interior de la burbuja, presiones (100 MPa) y la formación de especies muy reactivas tales como los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), hidroxiperoxilo ( $\bullet\text{OOH}$ ) y el peróxido de hidrógeno. [37]

## **7. CAPITULO IV: TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS**

### **7.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES**

La cromatografía de gases es una técnica desarrollada hace aproximadamente cinco décadas fue empleada inicialmente para compuestos volátiles que no se descomponen al calentarse; su uso en el análisis de mezclas complejas de hidrocarburos, monitoreo de metabolitos en sistemas biológicos, determinación de antioxidantes y preservantes en alimentos, determinación de plaguicidas en diferentes matrices y diferentes sustancias consideradas contaminantes ambientales, se debe a la rapidez y buena resolución que presenta esta técnica que se ve limitada principalmente por el tipo de columna empleada en cada separación. Esta técnica tiene la capacidad de cualificar y cuantificar los componentes presentes en las muestras a analizar, determinan la cinética y el mecanismo de reacción. [38-39]

La cromatografía de gases es un método físico de separación, donde se da una separación y distribución de los componentes entre dos fases, una de las cuales es estacionaria y la otra se mueve en una dirección definida (IUPAC). [40]

En cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas - sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía de gases resulta adecuada para analizar entre un 10 y un 20% de todos los compuestos conocidos. Un compuesto puede analizarse por cromatografía de gases si posee la volatilidad y estabilidad térmica suficientes. [41]

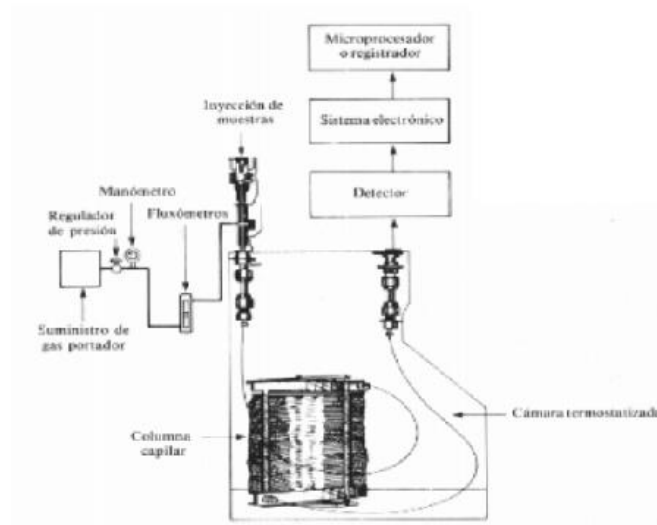
En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve con una fase móvil – que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico- la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida.

La elección de las fases se realiza de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil; por el

contrario, los componentes unidos débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. La representación en forma de bandas separadas o en zonas distintas, se debe a las diferentes velocidades de migración y es lo que permite un análisis o determinación cuantitativa o cualitativa de la muestra analizada. [42]

### 7.1.1. COMPONENTES DE UN CROMATOGRÁFO DE GASES.

En cromatografía de gases, una vez volatilizada la muestra o mezcla de compuestos a analizar, esta se hace pasar a través de un tubo largo y estrecho denominado columna con la ayuda de un gas portador inerte, fundamentándose en el hecho de las diferentes velocidades de separación que presenten las ya mencionadas fases, lo que hace que los solutos se aproximen al sistema de detección. El registro de las señales del detector se registra, obteniéndose una serie de picos o bandas en distintas posiciones e intensidades que conforman un cromatograma.



**Figura 14. Componentes de un cromatógrafo de gases**

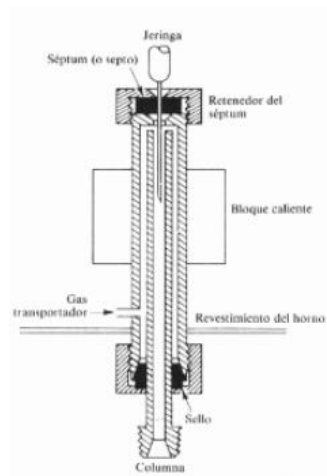
En la figura, se observan los principales componentes de un cromatógrafo de gases y a continuación se realiza una descripción de cada una de las partes.

- Suministro de gas portador, generalmente es una bala o botella de gas a presión; en su salida se encuentra un manorreductor y un sistema de regulación. Generalmente, el gas se divide en dos flujos antes de llegar al sistema de introducción de la muestra: uno se dirige al detector para actuar como referencia, y el otro que es transportador de la muestra, pasa a través de la columna.

- Sistema de inyección de la muestra o puerto de inyección, su configuración varía dependiendo del estado en que se encuentra la muestra a inyectar, el tipo y la capacidad de la columna utilizada en el análisis. Este sistema pone contacto a la muestra con el gas portador.
- Sistema de termostatación, también conocido como horno, controla la temperatura en el sistema de inyección de la muestra y en la columna, debido a que esta variable es decisiva para conseguir una separación y reproducibilidad adecuadas.
- Columna, es el componente esencial del cromatógrafo, porque es donde se da la separación de los solutos; en la columna se encuentra la fase estacionaria, presenta diferentes formas y tamaños, sus características dependen de la matriz de la muestra y el tipo de compuestos que se desean determinar.
- Sistema de detección, se encuentra ubicado a la salida de columna ya que en el son recibidos los compuestos ya separados en la columna que transporta el gas portador; en el momento que pasa el soluto ya separado, se produce una señal eléctrica amplificada.
- Registrador, lugar donde llega la señal eléctrica amplificada y se genera el cromatograma, de donde es posible obtener datos para un posterior análisis cualitativo y cuantitativo.
- Integrador-computador, sistema informático incorporado al cromatógrafo para el registro y tratamiento de los datos obtenidos; automáticamente realiza las siguientes operaciones: integra el área del pico, mide el tiempo de retención, realiza cálculos con estándares e imprime el informe final del análisis.

### **7.1.2. SISTEMA DE INYECCION**

El método estándar para aproximadamente el 95 % de las aplicaciones de las columnas empaquetadas o empacadas, es la inyección directa; en este método, la muestra es inyectada con una jeringa hipodérmica a través de un septum de goma de silicona autosellante, a un alineador de vidrio contenido en un bloque metálico, donde es vaporizada y barrida hacia la columna. El volumen de la muestra a inyectar es del orden de los  $\mu\text{L}$  para líquidos y gases, la temperatura de calentamiento del bloque se fija de manera que la muestra se convierta en vapor de forma instantánea; generalmente a una temperatura superior que el componente más volátil de la mezcla. [39-41]



**Figura 15. Sistema de inyección**

La cantidad de muestra disponible, el tipo de columna a utilizar y la concentración del analito a analizar, son los factores que determinan el tipo de inyector que debe utilizarse. Se encuentran dos tipos de sistemas usados para inyectar la muestra en la columna de separación:

- Inyección Split, también conocido como inyector-divisor, donde generalmente se inyecta un volumen de muestra de 1  $\mu\text{L}$  pero solo entra a la columna 0,01  $\mu\text{L}$  la demás muestra se desecha por el gas de arrastre; esto favorece el estado de la columna, porque disminuye el riesgo de saturación pero se desperdicia una cantidad considerable de muestra. [43]
- Inyección Splitless, a través de este mecanismo la muestra no se divide, por el contrario la muestra con el disolvente ingresa completa a la columna a través de un vaporizador instantáneo caliente. Para evitar un exceso de solvente, tiempo después de inyectar la muestra se abre el puerto de inyección a la atmósfera cuando una buena parte del disolvente y la muestra ya han ingresado a la columna. [43]

### **7.1.3. FASE MOVIL**

La fase móvil en la cromatografía de gases es el gas portador, este gas debe poseer como característica principal que sea completamente inerte; se emplea principalmente, el helio como gas portador ya que presenta una buena eficiencia y altos valores de flujo, pero también puede ser nitrógeno y argón. El gas portador es el encargado de llevar las moléculas del analito a través de la columna, este movimiento se encuentra inhibido por la adsorción presentada entre el analito y los componentes del empaquetado de la columna. El gas portador se encuentra en recipientes de alta presión, para lo que se requieren reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo para controlar la corriente de gas, además de

poseer un tamiz molecular para eliminar las posibles moléculas de agua contenidas en la muestra y las impurezas.

Las características de estos gases para cumplir la función de gas de arrastre o portador son:

- Poseer un comportamiento inerte frente a la muestra analizada y la fase estacionaria.
- Ser térmicamente estable.

Y la selección del gas depende de la disponibilidad y pureza del mismo, además las especificaciones de cada análisis y el detector empleado. [42-43]

#### **7.1.4. FASE ESTACIONARIA**

La fase estacionaria puede presentarse en varios estados, ya sea sólida, líquida o gaseosa, es una de las características más importantes en el momento de realizar un análisis cromatográfico; en las columnas capilares, las fases estacionarias líquidas están recubiertas en su interior.

Debido a la cantidad de interacciones moleculares que se presentan al interior de la columna, se hace muy difícil cuantificar la polaridad de esta; adicionalmente, se presenta inconvenientes a altas temperaturas provocando el sangrado de la columna y una inclinación pendiente en la línea base. [42]

#### **7.1.5. COLUMNAS**

Es el lugar donde se da la separación de los analitos presentes en la muestra, en ella se encuentra contenida la fase estacionaria. Los principales componentes de la columna son: en primer lugar, el tubo donde se empaqueta el material, segundo los retenedores de empaquetamiento (como enchufe de lana, de vidrio o metal poroso insertados en los extremos del tubo) y tercero el material de empaquetamiento que puede ser un soporte sólido o recubierto por una fase líquida; el soporte sólido debe presentar las siguientes características: una superficie específica grande, poseer una estructura porosa con diámetro uniforme, no presentar ninguna interacción química o por absorción con la muestra, por último tener resistencia mecánica. [44]

La amplia variedad de análisis que pueden realizarse con la técnica de cromatografía de gases, hace que se encuentren diferentes tipos de columnas que varían en la longitud, el material de la columna, el diámetro interno, entre otros. Sin embargo, la diferencia fundamental entre un tipo de columna y otra, radica en la constitución de la fase estacionaria. Por las razones ya mencionadas las columnas pueden ser de dos tipos: empaquetadas o de relleno y tubulares o capilares, ambas tienen forma helicoidal para colocarlas dentro del horno. [43]

#### **7.1.6. DETECTORES**

Los detectores son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas acarreador o de arrastre, convirtiendo una señal no medible directamente en

una señal elaborable de una propiedad física. Esta señal es elaborada por una comparación entre el gas acarreador puro (blanco) y el mismo gas llevando cada uno de los componentes previamente separados en la columna, esto es traducido en una señal eléctrica que es amplificada y registrada al momento de salir de la columna [43]

Los detectores deben presentar una sensibilidad adecuada, buena estabilidad y reproductibilidad, respuesta lineal para solutos que se extienda a varios órdenes de magnitud, intervalo de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta al menos 400°C, un tiempo de respuesta corto independiente de la tasa de flujo, no debe destruir la muestra y debe presentar una respuesta semejante para todos los solutos o, por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para uno o más tipos de solutos. [39]

Los detectores usados en cromatografía de gases son transductores de concentración, es decir, instrumentos con la capacidad de medir, en este caso, la variación de la concentración de las sustancias eluidas en el seno del gas portador, convirtiéndola en una señal eléctrica proporcional, fácilmente medible y registrable en función del tiempo. [45]

La heterogeneidad estructural de los pesticidas ha permitido el desarrollo de diferentes sistemas de detección para los sistemas GC, con el objetivo de aumentar la especificidad y disminuir los límites de detección. Entre los detectores más utilizados se destacan: el detector de ionización de llama (FID), el detector fósforo-nitrógeno (NPD) o detector termoiónico (TID), utilizado para el análisis de compuestos que posean átomos de nitrógeno y/o átomos de fósforo, el detector de microcaptura de electrones ( $\mu$ ECD) específico para compuestos grupos electronegativos y los recientes acoples a la espectrometría de masas, tipo cuadrupolo (GC-MS), sistemas de masas en tándem como el triple cuadrupolo (GCMS/MS), trampa de iones (GC-IT/MS) y sistemas de alta resolución como el sistema de tiempo de vuelo (GC-TOF-MS) y los sistemas de cromatografía de gases bidimensional (GCxGC/TOF-MS). [46]

Los tipos de detectores más utilizados, son:

- Detector de captura de electrones (ECD): El gas portador nitrógeno fluye a través del detector y forma electrones lentos, los cuales se desplazan hacia el ánodo y se produce una corriente constante que se amplifica por un electrómetro; estos detectores provocan disminución de la intensidad de la corriente eléctrica. Con la calibración apropiada, puede relacionarse esta pérdida de corriente con la concentración de la muestra.
- Detector de ionización de llama (FID): El funcionamiento de estos detectores se basa en el principio de que la conductividad eléctrica de un gas es directamente proporcional a la concentración de las partículas cargadas dentro del gas. El gas portador fluye desde la columna hasta la llama, la cual ioniza algunas de las moléculas orgánicas presentes en la corriente gaseosa. La presencia de partículas cargadas en el espacio entre

los electrodos origina una corriente que fluye en éste y a través de una resistencia que los mide. [39]

- **Detector termoiónico de llama (FTD)** El detector termoiónico (FTD) es un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno. Su respuesta a un átomo de fósforo es aproximadamente 10 veces mayor que a un átomo de nitrógeno, y de 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup> veces superior que a un átomo de carbono. En comparación con el detector de ionización de llama, el detector termoiónico es unas 500 veces más sensible para los compuestos que contienen fósforo y unas 50 veces más sensible a las especies nitrogenadas. Estas propiedades hacen de la detección termoiónica un sistema particularmente útil para la detección y determinación de muchos pesticidas que contienen fósforo. [39]

## **7.2. CROMATOGRAFÍA LIQUIDA**

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) es una técnica que empleada para el análisis de compuestos polares o térmicamente lábiles que no pueden ser analizados directamente por GC; razón por la cual la HPLC es la alternativa para el análisis de casi el 80% de los compuestos que existen. La mayoría de las metodologías HPLC que se han desarrollado para el análisis de pesticidas se fundamenta en métodos de fase reversa, cuya fase estacionaria apolar está formada por sistemas octilo (C<sub>8</sub>) u octadecilo (C<sub>18</sub>) y la fase móvil es relativamente polar. Entre las variables de la cromatografía líquida se destacan: [46]

- **Cromatografía iónica**

La cromatografía iónica (IC) permite métodos prácticos y eficaces para la separación de iones mediante la utilización de resinas de intercambio iónico (catiónico o aniónico) y detectores de conductividad. [46]

- **Cromatografía de adsorción**

La cromatografía de adsorción (líquido-sólido), es la forma clásica HPLC. La sílice y la alúmina son las fases más utilizadas; sin embargo, la sílice, debido a la gran variedad de modificaciones químicas que permite y a su mayor capacidad de carga, es la más aplicada en la mayoría de las aplicaciones. [46]

- **Cromatografía de reparto**

Ha sido el tipo de cromatografía de líquidos (LC) más utilizada. La mayoría de las aplicaciones desarrolladas se han orientado a compuestos neutros polares de bajo a moderado peso molecular (< 2800), aunque recientemente hay desarrollos para



compuestos iónicos. Existen dos variables de cromatografía de reparto: cromatografía líquido-líquido y cromatografía químicamente enlazada. Ambas se fundamentan en la forma como se retiene la fase estacionaria sobre las partículas del soporte. Con respecto a las polaridades relativas de la fase móvil y de la fase estacionaria, hay dos tipos de cromatografía de reparto: la cromatografía en fase normal (NP) y la cromatografía en fase reversa (RP). [46]

- **Cromatografía de exclusión por tamaño**

La cromatografía de exclusión por tamaño o cromatografía por permeación en gel (GPC) es ampliamente utilizada para la separación de moléculas de alto peso molecular. La fase estacionaria está constituida por una red de partículas pequeñas de sílice o poliméricas (10  $\mu\text{m}$ ) con uniformidad de poro, en donde las moléculas son atrapadas y eliminadas de la fase móvil. Las moléculas de mayor tamaño de poros de la fase estacionaria son excluidas y son las primeras que eluyen, y viceversa. Cabe destacar que en este tipo de cromatografía no se presenta interacción química o física entre los analitos y la fase estacionaria. Los sistemas HPLC-MS presentan la ventaja de analizar un grupo muy amplio de pesticidas con la obtención de información estructural que permite su identificación. [46]

### **7.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

La espectrometría de masas es un método de análisis rápido y sensible que permite obtener la máxima cantidad de información estructural con la cantidad mínima de muestra. El espectro de masas es una gráfica que relaciona las masas de los iones específicos con sus respectivas abundancias en la corriente iónica total producida por la ionización y la fragmentación de las moléculas del analito en la cámara de ionización. El espectro de masas suministra información sobre la masa molecular, composición elemental de una sustancia y en algunos casos, permite establecer la estructura espacial de la molécula. [47]

- **Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS)**

La espectrometría de masas acoplada a cromatografía líquida ha sido una de las técnicas analíticas que mas se ha extendido en las ultimas décadas en el campo de la química analítica aplicada al medio ambiente, alimentos y salud publica. El éxito de su aplicación es una consecuencia de la combinación de una técnica de separación (LC) que presenta una gran versatilidad y las buenas y únicas capacidades de la MS. La MS se ha presentado como la posibilidad analítica de alcanzar una elevadísima sensibilidad, incluso hasta niveles de pg/L, debido a su altísima especificidad. Además, presenta la habilidad única de medir los iones con masa exacta, proporcionando información de la composición elemental,

permitiendo establecer las rutas de fragmentación. Incluso, ha sido posible aplicar todas esas cualidades en muestras de alta complejidad, alcanzando niveles de resolución inimaginables hace unos años con instrumentos considerados de alta/media resolución. [48]

- **Cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas**

La cromatografía de gases es la principal técnica analítica para la separación de compuestos volátiles. Esta técnica combina velocidad de análisis, alta resolución, fácil operación, excelentes resultados cuantitativos y bajos costos, sin embargo, la CG no puede confirmar la identidad o estructura de ningún pico. Los tiempos de retención están relacionados con los coeficientes de partición, y aunque esta es una característica para definir un buen sistema, los datos obtenidos por si solos no pueden ser usados para identificar un pico.

El espectrómetro de masas por otro lado, es uno de los detectores mas ricos en información. Esta técnica requiere unos pocos microgramos de muestra para el análisis pero provee información tanto para la identificación cualitativa de compuestos desconocidos como para su cuantificación; además es fácilmente acoplable. [49]

#### **7.4. OTROS METODOS ANALITICOS**

- **Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC)**

Es una técnica cromatográfica en la que la temperatura y presión de la fase móvil se mantienen por encima de los valores que definen su punto crítico, permitiendo el análisis de compuestos poco volátiles y termolábiles. Quizá una de las características de mayor relevancia de esta es la posibilidad de eliminar la fase móvil facilitando su acople directo con una técnica espectroscópica o la posibilidad de utilizar un mismo medio como agente extractivo y fase móvil. La SFC ha sido utilizada para el análisis de pesticidas moderadamente polares y termolábiles en cortos tiempos de retención, y a través de diferentes sistemas de detección. [46]

- **Electroforesis capilar (CE)**

La CE es una técnica para la separación de moléculas según su movilidad en un campo eléctrico a través de una matriz porosa, la cual las separa por tamaño molecular y carga eléctrica, dependiendo de la técnica que se use. La técnica clásica utiliza un soporte poroso inmerso en un electrolito sujeto a los electrodos que generan la corriente. La muestra se deposita en forma de un pequeño trazo transversal en la tira. Esta es una técnica de separación desarrollada a partir de la HPLC, que permite separar biomoléculas y compuestos de bajo peso molecular.

La CE utiliza capilares con un diámetro entre 15 y 150 $\mu$ m, una longitud entre 20 y 80 cm, una carga de solución amortiguadora y un detector ubicado en un extremo del capilar que transduce un electroforegrama. [46]

## **8. CAPITULO V: ESTANDARIZACION DEL METODO**

La estandarización se conoce como un proceso, en el que se realiza una actividad previamente o de manera estándar; un estándar es un parámetro esperable para ciertas circunstancias o espacios. También es conocido como, una confirmación mediante examen y provisión de evidencias objetivas que demuestran que un método analítico cumple con los requisitos particulares para un uso específico en el laboratorio. [44]

Los parámetros de calidad son conocidos como criterios de confianza para el método analítico y validación de este; los parámetros de calidad son la materialización o expresión numérica de características o indicadores de calidad de los métodos, tales como la precisión, exactitud, sensibilidad, selectividad, entre otros. [45]

### **8.1. EXACTITUD**

La exactitud de un método (también denominada sesgo) se puede definir como la capacidad de dicho método para rendir resultados próximos al valor real o teórico; una manera de determinarlo es comparar los resultados obtenidos con el método cuya exactitud se quiere conocer, con los resultados obtenidos con un segundo método validado, el cual debe tener una exactitud bien definida y establecida. [44]

### **8.2. RANGO**

También conocido como intervalo lineal, es el intervalo de concentraciones útil para un método analítico en el que la pendiente de la recta obtenida se mantiene constante; dicho intervalo se extiende desde la concentración más pequeña de analito con la que pueden realizarse las medidas con una exactitud y precisión adecuadas hasta la concentración en la que la curva de calibrado se desvía de la linealidad. [45]

### **8.3. SENSIBILIDAD**

Es la medida de la capacidad de un método para distinguir pequeñas diferencias en la concentración del analito. Los factores que determinan la sensibilidad son la pendiente de la recta de calibrado y la precisión, de manera que si dos métodos tienen igual precisión será más sensible el que tenga una recta con mayor pendiente y si dos métodos tienen igual pendiente será más sensible el que presente mayor precisión. La sensibilidad de un método puede expresarse como sensibilidad de la calibración y sensibilidad analítica [45].

#### **8.4. PRECISION**

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas; usualmente se expresa en términos de la desviación estándar [49].

#### **8.5. SELECTIVIDAD**

La selectividad puede definirse como la capacidad de un método analítico para originar resultados que dependan de forma exclusiva del analito; indica el grado de ausencia de interferencias debidas a otras especies contenidas en la matriz de la muestra. La selectividad se relaciona con la exactitud, ya que las interferencias causan errores sistemáticos por exceso o por defecto que conducen a resultados inexactos. [45]

#### **8.6. REPETITIVIDAD**

Es la precisión expresada como la concordancia obtenida entre las determinaciones independientes realizadas en el mismo laboratorio, bajo las mismas condiciones de operación en un intervalo corto de tiempo (mismo día), por un mismo analista, en la misma muestra homogénea y en el mismo equipo. Es función de la variabilidad que tiene el equipo de medida o calibre. Se expresa como el coeficiente de variación %CV. [50, 53]

#### **8.7. REPRODUCIBILIDAD**

Variación de la media de las mediciones realizadas por diferentes personas usando el mismo equipo de medición para medir las mismas características de las mismas piezas. Es función de la variabilidad del operador. [50, 53]

#### **8.8. LIMITE DE DETECCION**

El límite de detección se define como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado. Intuitivamente, el LDD sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra que seríamos capaces de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente. [51-54]

#### **8.9. LIMITE DE CUANTIFICACION**

Es la mínima concentración (o cantidad) de analito en una muestra que puede ser determinado con aceptable exactitud y precisión, bajo las condiciones experimentales establecidas. [52-54]

### **8.10. PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN**

Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra ó adicionado a ésta, que es cuantificada por el método de ensayo; se evalúa la eficiencia del método de extracción utilizado, el proceso de separación o las interferencias que se encuentran en la aplicación del método. [52]

## **9. CAPITULO VI: PROTOCOLO PARA LA DETERMINACION CUALITATIVA DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOFORADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS**

### **9.1. TOMA DE MUESTRAS**

Un programa de muestreo de agua para consumo humano tiene por objeto establecer previamente las actividades necesarias para recolectar rutinariamente las muestras de agua provenientes del sistema de distribución del acueducto. El programa de muestreo debe estar diseñado para garantizar que las muestras tomadas sean representativas del sistema de distribución de agua para consumo humano y debe tener en cuenta diferentes lineamientos para la ejecución del programa de muestreo.

La localización de los puntos de recolección de las muestras de agua para consumo humano en la red de distribución deberá determinarse, entre las personas prestadoras y la respectiva autoridad sanitaria de los departamentos, distritos o municipios, con base en los planos del sistema de distribución de acueducto o el catastro de la red de distribución y del conocimiento que se tenga de la misma, para lo que deben tenerse en cuenta puntos fijos, puntos de interés general y provisionales. La frecuencia de los muestreos se define bajo dos aspectos, el primero es la cantidad de habitantes que hacen uso del recurso y segundo el mapa de riesgos que debe ser planteado por cada empresa prestadora del servicio.

#### **➤ MUESTREO DE SEDIMENTOS**

Los sedimentos pueden ser colectados tanto en aguas marinas como epicontinentales: del fondo y suspendidos; los sedimentos del fondo tienen dos zonas de interés: la superficial (10-15 cm) y las capas más profundas. El muestreo de las capas superficiales provee información de la distribución horizontal de los parámetros o propiedades de interés del material más recientemente depositado como es distribución del tamaño de partícula o composición geoquímica; se recomienda un muestreo simple, porque según los antecedentes conocidos la composición del agua para el lugar y el tiempo se mantiene constante. **[55-56]**

La recolección de la muestra de sedimentos es recomendable realizarla con palas y almacenarse en bolsas plásticas limpias para su posterior transporte y tratamiento previo en el laboratorio; para el caso de los sedimentos no es necesario realizar la conformación de la muestra a partir de submuestras, es posible la obtención y análisis de resultados partiendo de un muestreo único, simple y puntual.

#### **➤ MUESTREO DE AGUAS**

Posterior a la ubicación de los puntos de muestreo, se toman las muestras con las respectivas condiciones de seguridad; la recolección debe realizarse en frascos de color ámbar de 1 L de capacidad que previamente deben ser sometidos a un tratamiento de limpieza. Siguiendo las recomendaciones del Standard Methods, se realizan muestreos puntuales e inmediatamente después se refrigeran y se transportan al laboratorio para su posterior análisis. Las muestras deben ser refrigeradas a una temperatura de 4 °C por un periodo de tiempo no superior de 7 días y los extractos para analizar por cromatografía de gases deben ser refrigerados por un plazo inferior a 40 días. Para elegir un muestreo manual o automático, se deben tener en cuenta las características y cambios físicos de la fuente hídrica, principalmente el caudal; al igual que la disponibilidad de equipos.

## 9.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras de suelo se secan a temperatura ambiente por un periodo de cuatro días (4), luego se tamizan en un tamiz N° 25 (0,0278 pulg) y posteriormente se pesan 10 g de suelo para la posterior extracción; se sugiere realizar extracciones por triplicado para confirmación de los resultados.

Las muestras de agua se filtran para evitar las partículas en suspensión y se toman 100 ml para las extracciones previas al análisis cromatográfico.



Figura 16. Muestras de agua y sedimentos

## 9.3. ESTANDAR

El estándar de plaguicidas organofosforados compuesto por una mezcla de 20 pesticidas, marca RESTEK 8140/8141 OP Pesticide Calibration Mix A 200µg/mL,



Hexane/Acetone catalogo No 32277 Lot No. A091897. En el Anexo 1 se encuentra el certificado del estándar.

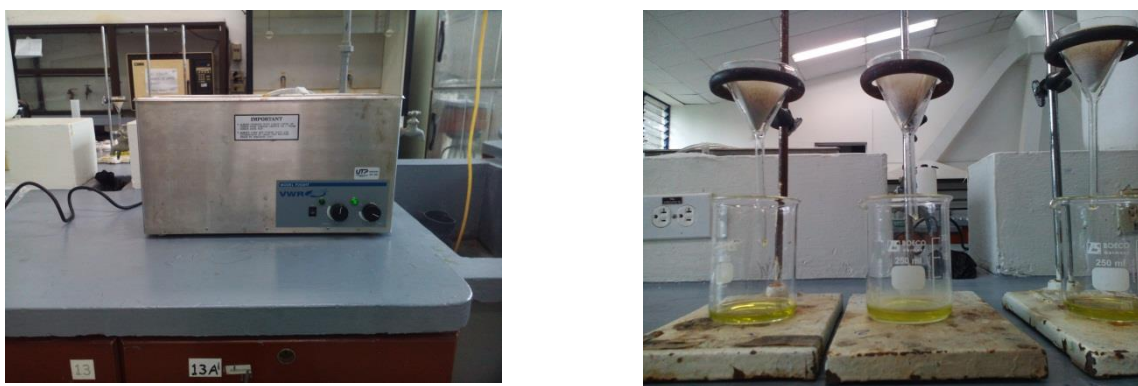
El estándar de plaguicidas organoclorados compuesto por una mezcla de 17 pesticidas, marca RESTEK 508.1 Calibration Mix 1 500µg/mL, Ethyl Acetate catalogo N° 32094 Lot N° A086082. En el anexo 2, se encuentra el certificado del estándar.

#### **9.4. METODOLOGIA DE EXTRACCION**

Las diferentes extracciones y procedimientos planteados en el presente documento, deben realizarse en un laboratorio que cuente con las condiciones de seguridad necesarias para el manejo de los diferentes reactivos; adicionalmente, se requieren equipos y materiales como un rotaevaporador y ultrasonido.

##### **9.4.1. EXTRACCION ASISTIDA POR ULTRASONIDO**

Se pesan 10 g de suelo tamizado, en un erlenmeyer de 125 ml, se adicionan 25 ml de acetonitrilo y se lleva a ultrasonido marca VWR model P250HT por 15 minutos; posteriormente se filtra por gravedad la muestra con papel filtro banda azul, se adicionan 25 ml de acetona y se repite el procedimiento, colocando la muestra en ultrasonido y filtrando por gravedad nuevamente. [57]



**Figura 17. Extracción por ultrasonido**

##### **9.4.2. EXTRACCION EN FASE SOLIDA O CLEAN UP**

Se sugiere utilizar cartuchos C<sub>18</sub> de 3 ml, marca BAKERBOND spe™; el acondicionamiento de los cartuchos se realiza adicionando dos (2) volúmenes de tres (3) ml de metanol, posteriormente se hizo pasar la muestra obtenida por la extracción asistida por ultrasonido; por último los cartuchos son eluidos con dos (2) volúmenes de dos (2) ml del solvente de extracción utilizado (acetona o acetonitrilo). Finalmente, las muestras son evaporadas hasta sequedad y reconstruidas con un (1) ml de hexano para la corrida cromatográfica. [57]



Figura 18. Extracción en fase solida o Clean up

#### 9.4.3. EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

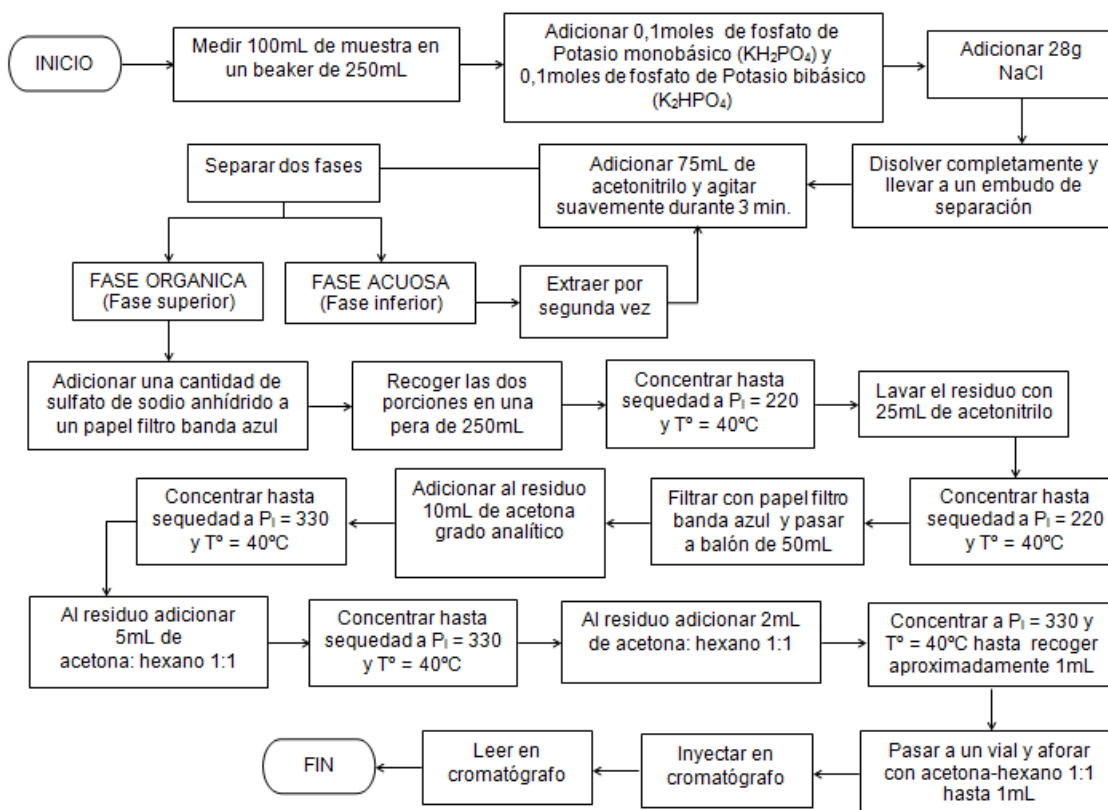


Figura 19. Esquema de extracción liquido-liquido

En la figura anterior se describe el procedimiento empleado en la extracción de plaguicidas organoclorados y organofosforados en una matriz acuosa. Previamente se realiza una filtración de la muestra para evitar las interferencias por partículas en suspensión que pudieran encontrarse.

El procedimiento de evaporación se realiza en un rotaevaporador bajo las siguientes condiciones:

Revoluciones por minuto: 50 rpm

Temperatura del baño: 45 °C



**Figura 20. Proceso de rotaevaporación**

## 9.5. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

Las condiciones del análisis cromatográfico varían dependiendo del equipo a utilizar, principalmente la columna y el detector empleado. A continuación se presentan las condiciones para el análisis de plaguicidas organoclorados y organofosforados utilizadas en el cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific Trace 1310 ubicado en el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira.

Condiciones Cromatográficas		
Condiciones	Plaguicidas Organoclorados	Plaguicidas Organofosforados
Volumen de Inyección	1 µL	1 µL
Modo de Inyección	Splitless	Splitless
Temperatura del Inyector	250 °C	250 °C
Gas de arrastre	Helio	Helio
Flujo de purga	1,0 ml/min	1,0 ml/min
Flujo de gas de arrastre	1,5 ml/min	1,5 ml/min
Flujo de Split	50,0 ml/min	25 ml/min
Flujo de make up	40,0 ml/min	40 ml/min

Columna	RTX 1701	RTX 1701
Detector	Micro ECD	Micro ECD
Temperatura del detector	270 °C	270 °C

**Tabla 3. Condiciones Cromatográficas**

Programación de temperatura del horno:

Razón de Calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)
-	60,0
4,0	270,0

**Tabla 4. Razón de calentamiento del cromatógrafo para plaguicidas organoclorados**

Razón de Calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo de espera (min)
-	60,0	2,0
4,0	270,0	10,0

**Tabla 5. Razón de calentamiento del cromatógrafo para plaguicidas organofosforados**

## 10. DISCUSION GENERAL

Con el fin de complementar el documento monográfico, se adjuntan en los anexos cromatogramas obtenidos de muestras de agua tomadas en la microcuenca Santa Emilia ubicada en el municipio de Belén de Umbría (Risaralda) y analizadas por la técnica de cromatografía de gases, que se utilizaran como evidencia para el planteamiento de procedimientos que permitan determinar la contaminación generada por plaguicidas. Para el análisis de las muestras mencionadas, se utilizaron los laboratorios ubicados en la escuela de química de la universidad tecnológica de Pereira donde se realizó el tratamiento de la muestra y su posterior extracción; los protocolos utilizados fueron proporcionados por el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira, denominado “instructivo para la determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados”. El análisis cromatografico obtenido, permite realizar un análisis cualitativo que da lugar a la obtención de las características químicas de algunos de los plaguicidas presentes.

Se recolectaron muestras de agua y de sedimentos de la quebrada santa Emilia ubicada en la vereda que recibe su mismo nombre, en el municipio de belén de umbría. Para la determinación cualitativa de los compuestos organoclorados y organofosforados se empleó la técnica de extracción liquido-liquido, extracción en fase solida o clean up y extracción asistida por ultrasonido. Posteriormente las muestras fueron analizadas por el laboratorio de aguas y alimentos de la universidad tecnológica de Pereira con la técnica de cromatografía de gases.

La técnica de extracción liquido-liquido por etapas, se utiliza debido a los altos porcentajes de recuperación que se encuentran reportados en diferentes trabajo de investigación, además es el método empleado por el Laboratorio de Calidad de productos naturales de la Universidad Tecnológica de Pereira quienes aplican este método según la Notificación 499 del Ministerio de salud, trabajo y bienestar social del Japón; en el análisis del método se pueden encontrar porcentajes de recuperación entre el 70-120% lo que unido a un coeficiente de varianza < 10% demuestran la calidad en precisión y exactitud. [58]

Según la bibliografía consultada, se logra determinar que utilizando la metodología de extracción liquido-liquido se obtienen extractos con menos interferencias, lo cual incrementa la relación señal/ruido y permite obtener límites de detección menores a  $1,00 \times 10^{-5}$  mg/L para varios de los compuestos evaluados. [59]  
Como técnica alterna, la extracción en fase sólida se popularizó para el análisis de muestras ambientales debido a sus grandes ventajas en cuanto a la disminución

del uso de solventes, la rapidez de su ejecución y su capacidad para concentrar los analitos, lo cual permitió la determinación de menores concentraciones. [59] Adicionalmente, dado que los sedimentos de los ríos por su naturaleza, son sustratos que permiten inferir la historia agrícola de una región, pues en ellos se acumula parte de los residuos que se adiciona al ecosistema, según las prácticas agrícolas de un lugar y las propiedades de los agroquímicos utilizados. Por lo general, las capas superficiales del sedimento representan la entrada más reciente de sustancias antropogénicas al sistema. [60-61]

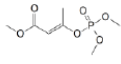
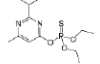
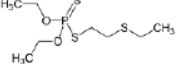
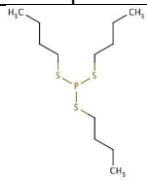
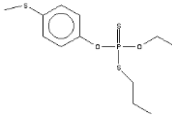
La contribución de los sedimentos como reservorio y medio de transporte de cop está vinculada al tamaño de las partículas que lo componen y al volumen de materia orgánica que contienen. [62]

En el análisis de residuos de plaguicidas, la necesidad de contar con técnicas analíticas selectivas, sensibles, robustas, y que cubran un gran número de compuestos con diferentes propiedades fisicoquímicas señalan las técnicas cromatográficas como la alternativa más viable. Las dos técnicas cromatográficas más empleadas son la cromatografía líquida de alta eficiencia y la cromatografía de gases de alta resolución. [63]

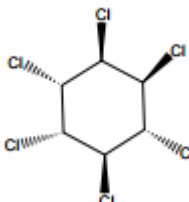
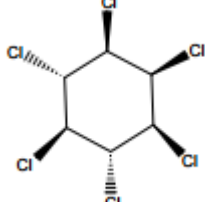
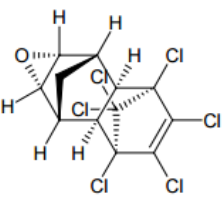
En el ámbito instrumental se ha utilizado la cromatografía de gases para la determinación principalmente, de plaguicidas volátiles y térmicamente estables como son los plaguicidas organoclorados, organofosforados y piretroides. Los detectores más usados han sido el detector de micro captura electrónica ( $\mu$ -ECD), detector de nitrógeno fósforo y el fotométrico de llama, los cuales son más selectivos; actualmente el detector selectivo de masas es el más utilizado, incluso empleando metodologías de extracción en fase sólida acopladas al instrumento, lo que permite minimizar el tiempo de preparación de la muestra, la cantidad de muestra y el consumo de reactivos y solventes.[59]

La cromatografía de gases es uno de los métodos físicos de separación más eficaces que se conocen; cada componente de una muestra suministra tres unidades de información: posición, altura y anchura de los picos en el cromatograma. La posición, suministra la información cualitativa y los otros proporcionan la información cuantitativa.

Los datos obtenidos para el soporte del presente texto monográfico, se hicieron en base a los estándares que es posible encontrar en los anexos. A continuación se presentan tablas de los aparentes plaguicidas encontradas en el agua y sedimento analizados, lo que permitirá hacer un enfoque en las características químicas de los compuestos hallados.

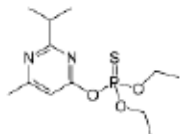
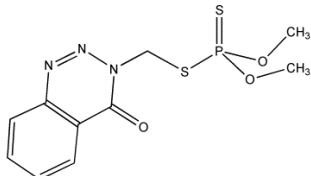
Compuesto				Mevinphos	Diazinon	Disulfoton	Merphos	Bolstar
Estructura								
Muestra	Cruda	1	T.R (min)		26,105	26,417		39,078
			Área (kHz)		15,051	1,539		0,091
		3	T.R (min)		26,110	26,420		
			Área (kHz)		11,483	0,892		
		5	T.R (min)		26,057	26,373		39,030
			Área (kHz)		21,126	2,077		0,139
	Tratada	1	T.R (min)	16,118	26,107	26,417	34,970	39,080
			Área (kHz)	0,049	12,847	1,177	0,145	0,213
		3	T.R (min)		26,105	26,420		
			Área (kHz)		8,902	0,589		
		5	T.R (min)		26,055	26,375		39,037
			Área (kHz)		23,304	2,326		0,076

**Tabla 6. Algunos datos de plaguicidas organofosforados en agua cruda y tratada**

Compuesto				Alpha BHC	Delta BHC	Dieldrin
Estructura						
Muestra	Cruda	1	T.R (min)	26,273	30,392	36,327
			Area (kHz)	1,662	0,618	0,138
		3	T.R (min)	26,267	30,380	
			Area (kHz)	0,935	0,678	
		5	T.R (min)	26,218		
			Area (kHz)	1,956		
	Tratada	1	T.R (min)	26,272	30,393	36,330
			Area (kHz)	1,302	0,212	0,108
		3	T.R	26,265		36,320

			(min)			
			Area (kHz)	0,788		0,061
		5	T.R (min)	26,222		
			Area (kHz)	2,554		

**Tabla 7. Algunos datos de plaguicidas organoclorados en agua cruda y tratada**

Compuesto			Diazinon		Azinphos methyl (guthion)	
Estructura						
Muestra de Sedimentos	1	T.R (min)	26,075			
		Area (kHz)	0,161			
	2	T.R (min)	26,053			
		Area (kHz)	0,780			
	3	T.R (min)			43,997	
		Area (kHz)			0,831	

**Tabla 8. Algunos datos de plaguicidas organofosforados en sedimentos**

Los plaguicidas organoclorados reportados en los cromatogramas realizados a las muestras de agua son Alpha BHC, Delta BHC, Dieldrin, Endosulfan I, Endosulfan II y Heptacloro Epoxido (isómero B); Alpha BHC, Delta BHC y Dieldrin estos plaguicidas, se encuentran en la lista conocida como la “docena sucia” o “docena maldita”, que corresponden a los COP’s más peligrosos, estos fueron instaurados en el Convenio de Estocolmo. En esta lista se encuentran ocho plaguicidas organoclorados (aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, mirex, toxafeno y diclorodifeniltricloroetano- DDT), dos productos industriales (hexaclorobenceno-BHC y bifenilos policlorados PCB’s) y dos subproductos indeseados de la actividad industrial (policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos). [64]

La estructura química le confiere estabilidad ante la luz y el agua, por ello su alta persistencia en los ecosistemas acuáticos, baja biodegradabilidad y notable magnificación en cadenas alimenticias, son variables de interés desde el punto de vista de salud pública y han sido asociados con varios tipos de cáncer y trastornos en el sistema endocrino de los animales. Estos compuestos químicos son agresores ecológicos potentes, que permanecen inalterados durante años en diferentes ecosistemas, formando metabolitos estables. [65-66]



La alta persistencia en la grasa de los plaguicidas organoclorados y otros COP's hace que se acumulen en la cadena alimentaria, en el contenido graso de los alimentos. Los plaguicidas organoclorados más frecuentemente detectados en humanos son el diclorodifeniltricloroetano- DDT y su metabolito el diclorodifeniltricloroetileno- DDE, el hexaclorobenceno- BHC y el  $\beta$ -hexaclorociclohexano-  $\beta$  HCH. [67]

El hexaclorobenceno (BHC) se forma como producto residual en la producción de varios hidrocarburos clorados (tetracloroetileno) y se encuentra como contaminantes de algunos plaguicidas (pentacloronitrobenceno y pentaclorofenol). Cantidades pequeñas de BHC se pueden producir durante procesos de combustión, tal como la incineración de basura municipal; también se puede producir como subproductos en flujos residuales de plantas de cloro-álcali y plantas de preservación de maderas. El BHC se degrada muy lentamente en el aire y puede ser transportado a largas distancias, es poco soluble en el agua, se adhiere a sedimentos y se depositan el fondo; pueden ser degradados por microorganismos. [68]

El Heptacloro epóxido, es uno de los plaguicidas que se degrada mas rápidamente en los sistemas acuáticos, al cabo de tres semanas se ha degradado por completo; cuando se deja de aplicar es muy poco probable encontrar sus residuos en agua. [65]

Dado el caso de que se realice un análisis cuantitativo, la cantidad de endosulfan se expresa en términos de la suma de sus isómeros y su metabolito que han sido vinculados con daños en la estructura celular alterando el material genético, siendo el isómero endosulfan II menos tóxico que el endosulfan I para algunos autores. Según algunos investigadores, la toxicidad de su metabolito, endosulfan sulfato, es mucho mayor que la de sus isómeros. Se ha demostrado que en el hombre este plaguicida eleva las concentraciones de sodio y potasio, pero disminuye los niveles de calcio y magnesio en el plasma sanguíneo, alterando el sistema nervioso. Además, se ha vinculado con daños en la estructura celular que derivan en alteraciones en el material genético y originan malformaciones congénitas. [69-71]

Los plaguicidas organofosforados encontrados en las muestras son: Diazinon, Disulfoton, Bolstar, Mervinphos, Merphos y Azinphos Methyl. Generalmente, los organofosforados son degradados mediante hidrolisis en la planta, a excepción de los compuestos que contienen el grupo tioeter-oxidado, la tasa de transformación química y bioquímica puede depender de factores como: la naturaleza del compuesto, método de aplicación, estado de desarrollo del cultivo y clima, propiedades fisicoquímicas de compuesto, por ejemplo estabilidad a luz solar, presión de vapor, pueden influenciar grandemente la residualidad. A diferencia de otros productos químicos artificiales, los plaguicidas organofosforados pueden

afectar a una gran proporción de la población humana, como resultado de la exposición mediante el uso doméstico, la proximidad a las actividades agrícolas y el consumo de agua y alimentos contaminados

Dentro de los plaguicidas organofosforados el Diazinon es uno de los más persistentes, ya que su vida media en el suelo es de 90 días, pero en comparación con otros plaguicidas es considerado poco persistente, ya que es arrastrado por las lluvias a aguas superficiales; este puede movilizarse a través del suelo y contaminar aguas subterráneas. Es improbable que se acumule en animales o plantas a niveles altos o peligrosos, ya que se degrada rápidamente a una gran variedad de productos químicos. [58, 72]

Bolstar, también conocido como Sulprofos, es poco persistente en la atmósfera, tiene una vida media de cuatro horas y las partículas precipitan con la lluvia y el polvo. Además es susceptible a fotólisis directa; en los suelos puede permanecer inmóvil con una persistencia que va de días hasta algunas semanas, dependiendo de las características del suelo. [58]

El Disulfoton, es utilizado en sembrados, hortalizas, plantas en macetas y jardines, se adhiere con moderada a fuerza al suelo y generalmente la lluvia no lo lleva a mucha profundidad. En el agua se degrada el 50 % en siete días, en el suelo el tiempo de degradación varía dependiendo del tipo de suelo, temperatura y pH del mismo. Las reacciones químicas naturales y las bacterias lo remueven del agua y del suelo. [58]

La capacidad del Azinphos Methyl de lixiviarse a aguas subterráneas es poca, debido a que las partículas se unen fuertemente al suelo; hasta el momento no se ha encontrado evidencia de acumulación en la vida acuática. Ya que este compuesto se encontró solo en el análisis de sedimentos y al presentar características similares a las del suelo, puede presentarse como una interferencia. La técnica de extracción asistida por ultrasonido para sedimentos, según se muestra en trabajos previos, ha resultado ser la más efectiva al presentar los mejores porcentajes de recuperación. [73]

El Mervinphos es muy móvil en el suelo y puede contaminar aguas subterráneas; la vida media en el suelo es de 3 a 13 días y la vida media en el agua puede variar de acuerdo a las condiciones de pH y no se acumula en organismos acuáticos. [58]

La mayoría de los plaguicidas tienen un efecto adverso sobre la diversidad funcional de la microflora del suelo y en última instancia sobre su fertilidad, y por

esto, la preocupación sobre el uso adecuado de estos compuestos. Sin embargo, en general están diseñados para ser tóxicos, solubles y persistentes, en mayor o menor grado, características que los hacen esencialmente peligrosos. Es importante plantear un balance entre la protección del medio ambiente y la reducción del uso de pesticidas con la necesidad de optimizar la producción agrícola

A través de los cursos de aguas superficiales los plaguicidas son transportados lejos de los lugares donde fueron aplicados, trasladando la contaminación a lagos, lagunas, humedales, acuíferos, agua de mar y reservorios de agua potable. Si no se toman los correctivos necesarios, el problema podría adquirir una magnitud que se pierde de vista debido a que la población y los ecosistemas, independientemente del lugar donde se encuentren, estarían expuestos de forma crónica a bajas dosis de un conjunto de sustancias sumamente tóxicas, que además podrían actuar de forma sinérgica ocasionando daños al hombre y a la fauna. Adicionalmente, debido a las características del tipo de exposición que se genera y a la carencia de información, sería muy difícil para las instituciones de salud pública asociar alguna patología con la exposición a plaguicidas, sobre todo en lugares alejados de las zonas de producción agrícola.

## 11. CONCLUSIONES

- Se pudo comprobar que los plaguicidas se han convertido en un problema de salud pública a nivel mundial, por su toxicidad, pero principalmente por el uso inadecuado de estos productos, lo cual pudo evidenciarse en las diferentes investigaciones encontradas que se realizan para la determinación de estos compuestos en diferentes matrices
- La extracción líquido-líquido por etapas es considerada la técnica más adecuada para obtener plaguicidas en muestras acuosa, debido a que no requiere mucho tiempo y la cantidad de solventes utilizados se reduce considerablemente.
- Los métodos cromatográficos brindan la mejor alternativa para el análisis simultáneo de varios compuestos o sus familias, por ejemplo, cromatografía de gases con detectores nitrógeno-fósforo (NPD), micro captura de electrones (ECD) y espectrometría de masas. Basado en los resultados presentados en diferentes textos de investigación, la técnica cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
- El análisis de sedimentos, permite determinar la presencia de los plaguicidas persistentes, ya que el suelo tiene la capacidad de acumularlos debido a las afinidades de este con los compuestos.
- Es importante crear una investigación encaminada a analizar la contaminación generada por plaguicidas en la microcuenca Santa Emilia, iniciando con la obtención de curvas de calibración que permitan analizar cuantitativamente estos compuestos en las muestras.

## 12. BIBLIOGRAFIA

- [1]. URIBE, Marcela Varona, et al. Impacto en la salud y el medio ambiente por exposición a plaguicidas e implementación de buenas prácticas agrícolas en el cultivo de tomate, Colombia, 2011. *Revista Chilena de Salud Pública*, 2012, vol. 16, no 2, p. p. 96-106.
- [2]. GONZÁLEZ, Germán; CASTILLA, Yolanda; MERCADO, Iván D. Determinación y cuantificación de los niveles de compuestos organoclorados en leche pasteurizada. *Producción+ Limpia*, 2013, vol. 7, no 1.
- [3]. PINILLA-MONSALVE, Gabriel David, et al. Neurotoxicología de plaguicidas prevalentes en la región Andina Colombiana. *MÉD. UIS*, 2014, vol. 27, no 3, p. 57-67.
- [4]. DE LEÓN, J.A. MARÍN, R.M. Preservar la calidad del agua es preservar la salud. *Ciencia UAT*, 2014, vol. 1, no 2, p. 11-13.
- [5]. RAMÍREZ, J. A.; LACASAÑA, M. Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch Prev Riesgos Labor*, 2001, vol. 4, no 2, p. 67-75.
- [6]. RAMIREZ, O. I. (2006). *Análisis de pesticidas por cromatografía de gas. Un modelo operacional*. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales: Centro de Publicaciones. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales.
- [7]. GUERRERO, J.A. Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia. *Agromía Colombiana*, 2003, vol. 21, no 3, p. 198-209.
- [8]. COOPER, J. DOBSON, H. The benefits of pesticides to mankind and the environment. *Crop Protection*, 2007, vol. 26, no 9, p. 1337-1348.
- [9]. NAVARRO, Oscar E. Representación social del agua y de sus usos. *Psicología desde el Caribe*, 2004, no 14, p. 222-236.
- [10]. COLOMBIA. MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Política Nacional de Producción más Limpia. Bogotá D.C.: El Ministerio, 1997.
- [11]. BALLESTERO, Maureen. *Administración del agua en América Latina: situación actual y perspectivas*. United Nations Publications, 2005.
- [12]. TORRES, Patricia; CRUZ, Camilo Hernán; PATIÑO, Paola Janeth. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. *Revista Ingenierías Universidad de*

Medellín, 2009, vol. 8, no 15, p. 79-94.

[13]. SABOGAL, L. El riesgo sanitario y la eficiencia de los sistemas de tratamiento en la selección de tecnologías para la potabilización del agua. *Cali: Universidad del Valle*, 2000.

[14]. ZULUAGA PARAMO, Jose R., ELEMENTOS PARA LA DETERMINACION DE LOS OBJETIVOS DE CALIDAD HIDRICA DE LAS FUENTES ABASTECEDORAS DE LOS ACUEDUCTOS MUNICIPALES DE APIA, BELEN DE UMBIRA, GUATICA Y MISTRATO.

[15]. RUÍZ, Jesús Toscano; ARTEAGA, Neida Solis. Folleto sobre el uso de plaguicidas en la campaña de vigilancia y lucha antivectorial. *REDVET. Revista Electrónica de Veterinaria*, 2012, vol. 13, no 5.

[16]. SÁNCHEZ MARTÍN, M. J., et al. Los Plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. 1985.

[17]. MD, Daniel G. Fernández A.; MD, Liliana C. Mancipe G.; MD, Diana C. Fernández A. Intoxicación por organofosforados. *Revista Med*, 2010, vol. 18, no 1, p. 84-92.

[18]. GARCÍA-GUTIÉRREZ, Cipriano; RODRÍGUEZ-MEZA, Guadalupe Durga. Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai*, 2012, vol. 8, no 3.

[19]. BADII, Mohammad H.; VARELA, S. Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la salud y el Ambiente. *CULCyT*, 2015, no 28.

[20]. CORMA, Avelino, et al. Preparación de carbamatos en “one pot” con catalizadores sólidos. 2011.

[21]. TEJADA CASADO, Carmen. Determinación de carbamatos en zumo mediante electroforesis capilar empleando líquidos iónicos. 2015.

[22]. IX, LOS INSECTICIDAS-PARTE. LOS INSECTICIDAS NEONICOTINOIDES

[23]. BLOOMQUIST, J. Insecticidas: Químicas y Características. *El texto mundial del MIP. Instituto Politécnico y Universidad del Estado de Virginia*, 2011

[24]. UZCÁTEGUI, Jorge; ARAUJO, Yelinda; MENDOZA, Luz. Residuos de plaguicidas organoclorados y su relación con parámetros físico-químicos en suelos del Municipio Pueblo Llano, Estado Mérida. *Bioagro*, 2011, vol. 23, no 2, p. 115-120.

[25]. PINEDO, Yolanda Castilla; MARTÍNEZ, Iván Darío Mercado; ERASO, Mario Alberto Jurado. Presencia de residuos de plaguicidas organoclorados en

leche pasteurizada.

[26]. JÁQUEZ MATAS, Sandra Viviana. COMPORTAMIENTO DE PLAGUICIDAS PERSISTENTES EN EL MEDIO AMBIENTE. 2013.

[27]. MANRING, Jorge. Evaluación del riesgo por exposición a plaguicidas. 2010.

[28]. YANGGEN, David; CRISSMAN, Charles C.; ESPINOSA, Patricio. *Los plaguicidas: impactos en producción, salud y medio ambiente en Carchi, Ecuador*. Editorial Abya Yala, 2003.

[29]. KLASSEN, C. Y WATKINS III, J. Fundamentos de toxicología Casaret y Doull. McGraw Hill México 2006. p 341.

[30]. BUSTAMANTE VILLARROEL, Sandra, et al. Uso inadecuado de plaguicidas y sus consecuencias en la salud de la población La Villa, Punata, Cochabamba, Bolivia, 2013. *Gaceta Médica Boliviana*, 2014, vol. 37, no 1, p. 11-14.

[31]. Instituto Nacional de Salud Colombia- Subdirección de Vigilancia y Control. Intoxicación Aguda por Plaguicidas. Primer Semestre de 2007.

[32]. WORLD HEALTH ORGANIZATION & FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. Codex Pesticides Residues in Food.

[33]. Manual de instrucciones para la toma, preservación y transporte de muestras de agua para consumo humano para análisis de laboratorio. (2011). Artículo 27 Decreto 1575 2007.

[34]. JUAN, A.; PICÓ, Yolanda; FONT, Guillermina. Revisión de los métodos de determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en alimentos. *Revista de Toxicología*, 2003, vol. 20, no 3, p. 166-175.

[35]. CALDAS AVILA, Adriana Paulina. Optimización escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción sólido líquido. 2012

[36]. SUPERCRÍTICOS, PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON FLUIDOS; INTENSIDAD, ASISTIDOS POR ULTRASONIDOS DE ELEVADA. 6º CONGRESO IBÉRICO DE ACÚSTICA.

[37]. RODRÍGUEZ-RIERA, Zalua, et al. Empleo de la radiación ultrasónica para la extracción de compuestos bioactivos provenientes de fuentes naturales. Estado actual y perspectivas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2014, vol. 45, p. 139-147

[38]. GROB Robert L. Ph. D and BARRY Eugene F. Ph.D, Modern Practice of Gas Chromatography. 4 ed, ed. WILEY-VCH. 2004. p. 40-41.

- [39]. BARQUERO QUIROS, Mirian. Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases. *San José Costa Rica: Editorial UCR*, 2006.
- [40]. McNAIR Harold M and MILLER James M, Basic Gas Chromatography 2ed. 2009, United stated: John Wiley. p. 239.
- [41]. GOMIS YAGÜES, Vicente. Tema 3. Cromatografía de gases. *Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial*, 2008.
- [42]. SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. Introducción a las separaciones cromatográficas. *Principios de Análisis Instrumental. 5ª Ed. McGraw-Hill, España*, 2000, p. 785-787.
- [43]. OLGUÍN, L.; ROGRÍGUEZ, H. Métodos en Biotecnología; cromatografía de gases. 2014.
- [44]. ARROYAVE GARCÍA Jhon Edgar and VILLA FLÓREZ Lina María, Estandarización de la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización por llama para la determinación de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno) en matrices acuosas, Quimico Industrial, Pereira Universidad Tecnologica de Pereira 2011 p. 29-30
- [45]. SIERRA, I., et al. Análisis instrumental. Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al Espacio Europeo de Educación Superior. 2010.
- [46]. JIMÉNEZ CARTAGENA, Claudio; LEÓN PÉREZ, Daniel Esteban; PEÑUELA MESA, Gustavo Antonio. Retos analíticos y perspectivas instrumentales del monitoreo de pesticidas. *Perspectivas y Avances de Investigación de la serie Lasallista Investigación y Ciencia*, 2011.
- [47]. SERRANO, Julio Freys. Implementación de métodos cromatográficos para la determinación y cuantificación de pesticidas en mora castilla. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. 2012.
- [48]. VARGAS DE LA CRUZ, Celia Bertha. Adaptación de la Metodología Analítica para la determinación de residuos de plaguicidas en frutas nativas de exportación mediante Uplc-Ms/Ms. 2012.
- [49]. McNAIR, Harold; MILLER, James. Basic Gas Chromatography. ed. John Wiley & Sons, Il. 2009: New Jersey. p. 211
- [50]. PÉREZ, Miguel. Calidad y Prevención de Riesgos Laborales. *Gestión de la calidad y prevención en la empresa. Reproducibilidad y repetitividad*
- [51]. SKOOG, D. A., F.J. HOLLER & A.T. NIEMAN (2001) Principios de análisis



instrumental. (Quinta edición) M.G. Hill. 2001, España, Páginas 755-760

[52]. THOMPSON, Michael, et al. Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement. *Pure and applied chemistry*, 1999, vol. 71, no 2, p. 337-348.

[53]. EUGENE F. Barry and ROBERT L. Grob, Column for gas chromatography performance and selection, ed. John Wiley & Sons, I. 2007: New Jersey. p. 94-205.

[54]. CASTRO E, F.2011. Técnicas cromatográficas – Apuntes de clase. En: Análisis Instrumental II. Universidad Tecnológica de Pereira.

[55]. INECC-CCA, (2010). MANUAL DE MÉTODOS DE MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS DE LAS SUSTANCIAS PRIORITARIAS PARA LAS MATRICES PRIORITARIAS DEL PRONAME. México, p. 55

[56]. GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS, GEOQUÍMICA DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA-UNSL

[57]. MOSQUERA AYALA Diego Alejandro, Estandarizacion de un metodo para la cuantificacion de pesticidas organoclorados y organofosforados en suelos por cromatografia de gases con detectores FID y ECD, Quimico Industrial, Pereira Universidad Tecnologica de Pereira 2012 p. 47.

[58]. ARRUBLA VÉLEZ, J P, USMA RIOS, J M, et al, Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organoclorados del rio Otún mediante GC-MS. Scientia et Technica 2008. N° 40(XIV): p. 6.

[59]. VELANDIA RODRIGUEZ, N Y, GUERRERO DALLOS, J A, comparación de dos metodologías para la determinación de residuos de plaguicidas en agua potable. Revista Colombiana de Química

[60]. MASIS F, VALDEZ J, et al, residuos de agroquímicos en sedimentos de ríos, poás, costa rica. Agronomia Costarricense 2008 p 113-123.

[61]. MOJICA, Andrea; GUERRERO, Jairo A. Extracción de residuos de plaguicidas en suelos asistida por ultrasonido. *Revista Colombiana de Química*, 2010, vol. 39, no 3, p. 371-387.

[62]. JÁUREGUI, Mauricio González; QUEVEDO, Carolina Valdespino; VON OSTEN, Jaime Rendón. Residuos de contaminantes orgánicos persistentes (COP) en sedimentos del río Champotón y de la Reserva de la Biosfera de los Petenes, Campeche.

- [63]. AHUMADA, D.; GUERRERO, Jairo A. Estudio del efecto matriz en el análisis de plaguicidas por cromatografía de gases. *Vitae*, 2010, vol. 17, no 1, p. 51-58.
- [64]. DOMÍNGUEZ-BOADAA, Luis, et al. Convenio de Estocolmo: monitorización de los niveles de contaminantes orgánicos persistente en la población de las Islas Canarias. *Revista Biocancer*, nº5, 2011.
- [65]. EDINELDO, Lans; MARRUGO Jose. Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la ciénaga grande del valle bajo del río Sinú. *Temas Agrarios*, 2008, vol. 13, Nº 1, p. 49-56.
- [66]. IZQUIERDO, Pedro, et al. Residuos de plaguicidas organoclorados en fórmulas infantiles. *Revista Científica*, 2004, vol. 14, no 2, p. 1-13.
- [67]. AURREKOETXEA AGIRRE, Juan J., et al. Plaguicidas y PCBs en suero en población general de Barakaldo posiblemente expuesta al hexaclorociclohexano entre 1947 y 2002. *Revista Española de Salud Pública*, 2011, vol. 85, no 2, p. 189-204.
- [68]. DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de salud publica y agencia para sustancias toxicas y el registro de enfermedades.
- [69]. COMUNIDAD EUROPEA. Reglamento (UE) Nº 310/2011 de la comisión
- [70]. PRADO, G.; *et al.* Residuos de plaguicidas organoclorados en leche de cabra de Querétaro, Querétaro, México. En: *Vet. México*. 2007, Vol. 38, Nº 3, pp. 291-301.
- [71]. CALVA, L. y TORRES, M. Plaguicidas organoclorados. En: *Contactos. Rev. Ed. Cienc. Ingen.* 1998, Vol. 30, p. 35-46.
- [72]. BADII, Mohammad H.; VARELA, S. Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la salud y el Ambiente. *CULCyT*, 2015, no 28
- [73]. KEGLEY, S. E., et al. PAN pesticide database. 2010.

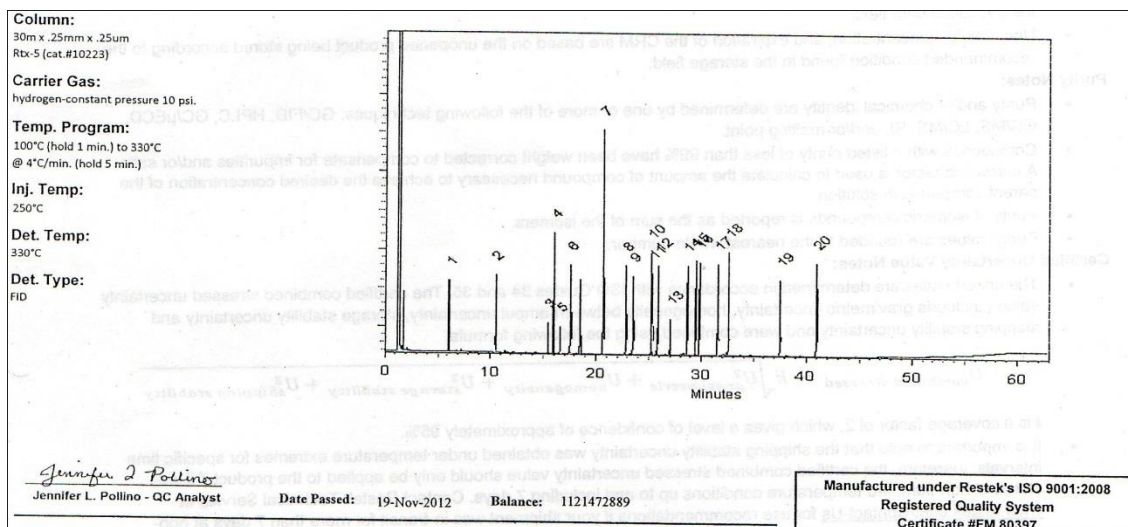
# ANEXOS

## Anexo 1

### Certificado de estándar de plaguicidas organofosforados


 <p>110 Benner Circle Bellefonte, PA 16823-8812 Tel: (800)356-1688 Fax: (814)353-1309 www.restek.com</p>		 <p>ACCREDITED ISO Guide 34 Accredited Reference Material Producer Certificate #3222.01</p> <p>ACCREDITED ISO/IEC 17025 Accredited Testing Laboratory Certificate #3222.02</p>			
<h3>Certificate of Analysis</h3>					
<p><b>FOR LABORATORY USE ONLY-READ MSDS PRIOR TO USE.</b>  <i>This Reference Material is intended for Laboratory Use Only as a standard for the qualitative and/or quantitative determination of the analyte(s) listed.</i></p>					
Catalog No. : 32277		Lot No.: A091897			
<p>Description : 8140/8141 OP Pesticide Calibration Mix A          Series 8140/41 Calibration Std A OP Pesticides 200µg/mL,          Hexane/Acetone (80:20), 1mL/ampul</p>					
Container Size : 2 mL		Pkg Amt: > 1 mL			
Expiration Date : November 2013		Storage: 10°C or colder			
Handling: This product is photosensitive					
<h3>CERTIFIED VALUES</h3>					
Elution Order	Compound	Grav. Conc. (weight/volume)	Expanded Uncertainty (95% C.L.; K=2)		
1	Dichlorvos (DDVP) CAS # 62-73-7 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
2	Mevinphos (phosdrin) CAS # 7786-34-7 Purity 96%	200.2 µg/mL	+/- 1.4193 +/- 7.4431 +/- 7.4433	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
3	Demeton O & S CAS # 8065-48-3 Purity 92%	200.1 µg/mL	+/- 1.4189 +/- 7.4409 +/- 7.4411	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
4	Ethoprophos CAS # 13194-48-4 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
5	Naled CAS # 300-76-5 Purity 99%	200.0 µg/mL	+/- 1.4182 +/- 7.4371 +/- 7.4374	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
6	Phorate CAS # 298-02-2 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
7	Diazinon CAS # 333-41-5 Purity 99%	200.0 µg/mL	+/- 1.4182 +/- 7.4371 +/- 7.4374	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
8	Disulfoton CAS # 298-04-4 Purity 99%	200.0 µg/mL	+/- 1.4182 +/- 7.4371 +/- 7.4374	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
9	Methyl parathion CAS # 298-00-0 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed

10	Fenchlorphos (Ronnel) CAS # 299-84-3 Purity 99%	200.0 µg/mL	+/- 1.4182 +/- 7.4371 +/- 7.4374	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
11	Fenthion CAS # 55-38-9 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
12	Chlorpyrifos (Dursban) CAS # 2921-88-2 Purity 99%	200.0 µg/mL	+/- 1.4182 +/- 7.4371 +/- 7.4374	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
13	Trichloronate CAS # 327-98-0 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
14	Morphos CAS # 150-50-5 Purity 96%	200.2 µg/mL	+/- 1.4193 +/- 7.4431 +/- 7.4433	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
15	Stirofos (tetrachlorvinphos) CAS # 961-11-5 Purity 97%	199.8 µg/mL	+/- 1.4169 +/- 7.4305 +/- 7.4307	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
16	Tokuthion (prothiofos) CAS # 34643-46-4 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
17	Fensulfothion CAS # 115-90-2 Purity 94%	200.7 µg/mL	+/- 1.4231 +/- 7.4628 +/- 7.4631	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
18	Bolstar (sulprofos) CAS # 35400-43-2 Purity 95%	200.0 µg/mL	+/- 1.4180 +/- 7.4362 +/- 7.4365	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
19	Azinphos methyl (guthion) CAS # 86-50-0 Purity 96%	200.2 µg/mL	+/- 1.4193 +/- 7.4431 +/- 7.4433	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
20	Coumaphos CAS # 56-72-4 Purity 98%	199.9 µg/mL	+/- 1.4176 +/- 7.4342 +/- 7.4344	µg/mL µg/mL µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
<b>Solvent:</b> Hexane/Acetone (80:20) CAS # 110-54-3/67-64-1 Purity 99%					




## Anexo 2

### Certificado de estándar de plaguicidas organoclorados




110 Benner Circle  
Bellefonte, PA 16823-8812  
Tel: (800)356-1688  
Fax: (814)353-1309  
  
www.Restek.com

**Certificate of Analysis**



Reference Material Producer  
Certificate #1222.01



Testing Laboratory  
Certificate #1222.02

**FOR LABORATORY USE ONLY-READ MSDS PRIOR TO USE.**  
*This Reference Material is intended for Laboratory Use Only as a standard for the qualitative and/or quantitative determination of the analyte(s) listed.*

Catalog No. :	32094	Lot No.:	A086082
Description :	508.1 Calibration Mix #1		
	508.1 Calibration Std #1 500ug/mL, Ethyl Acetate, 1mL/ampul		
Container Size :	2 mL	Pkg Amt:	> 1 mL
Expiration Date :	January 2016	Storage:	10°C or colder

**CERTIFIED VALUES**

Elution Order	Compound	Grav. Conc. (weight/volume)	Expanded Uncertainty (95% C.L.; K=2)	
1	alpha-BHC	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 319-84-6		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
2	gamma-BHC (Lindane)	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 58-89-9		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
3	beta-BHC	499.8 ug/mL	+/- 2.9687	ug/mL Gravimetric
	CAS # 319-85-7		+/- 17.6330	ug/mL Unstressed
	Purity 98%		+/- 30.4216	ug/mL Stressed
4	delta-BHC	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 319-86-8		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
5	Heptachlor	499.8 ug/mL	+/- 2.9687	ug/mL Gravimetric
	CAS # 76-44-8		+/- 17.6330	ug/mL Unstressed
	Purity 98%		+/- 30.4216	ug/mL Stressed
6	Aldrin	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 309-00-2		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
7	Heptachlor epoxide (isomer B)	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 1024-57-3		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
8	4,4'-DDE	500.0 ug/mL	+/- 2.9698	ug/mL Gravimetric
	CAS # 72-55-9		+/- 17.6401	ug/mL Unstressed
	Purity 99%		+/- 30.4337	ug/mL Stressed
9	Endosulfan I	499.8 ug/mL	+/- 2.9687	ug/mL Gravimetric
	CAS # 959-98-8		+/- 17.6330	ug/mL Unstressed
	Purity 98%		+/- 30.4216	ug/mL Stressed

10	Dieldrin CAS # 60-57-1 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
11	Endrin CAS # 72-20-8 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
12	4,4'-DDD CAS # 72-54-8 Purity 97%	499.6 ug/mL	+/- 2.9672 +/- 17.6242 +/- 30.4063	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
13	Endosulfan II CAS # 33213-65-9 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
14	4,4'-DDT CAS # 50-29-3 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
15	Endrin aldehyde CAS # 7421-93-4 Purity 97%	500.0 ug/mL	+/- 2.9701 +/- 17.6413 +/- 30.4359	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
16	Methoxychlor CAS # 72-43-5 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
17	Endosulfan sulfate CAS # 1031-07-8 Purity 99%	500.0 ug/mL	+/- 2.9698 +/- 17.6401 +/- 30.4337	ug/mL ug/mL ug/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
Solvent: Ethyl Acetate CAS # 141-78-6 Purity 99%					

Column:  
30m x .25mm x .2um  
Rtx-CLP II (cat.# 11323)

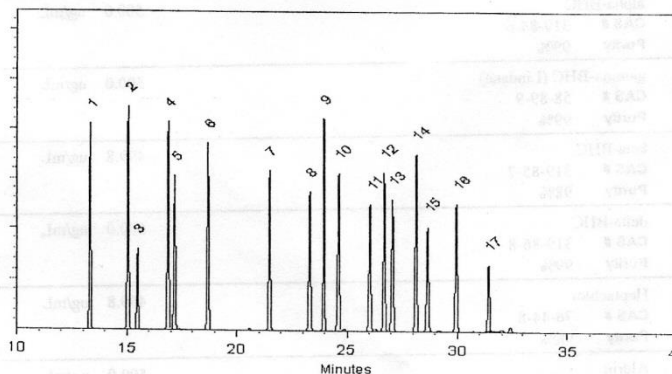
Carrier Gas:  
helium-constant pressure 7 psi.

Temp. Program:  
150°C to 300°C  
@ 4°C/min. (hold 5 min.)

inj. Temp:  
200°C

Det. Temp:  
300°C

Det. Type:  
ECD



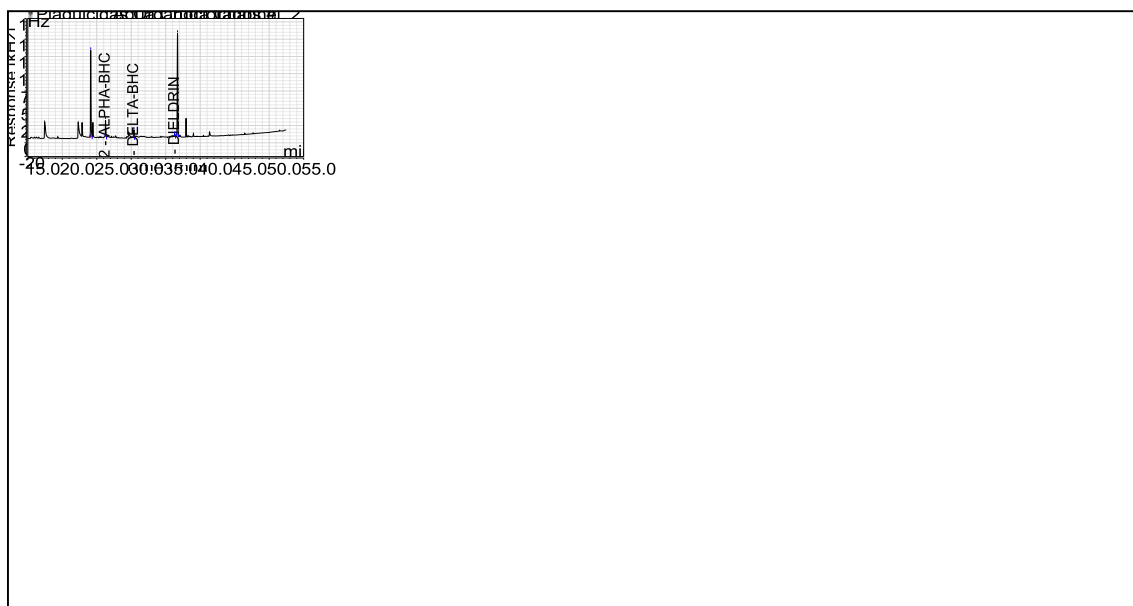
*Christopher Zucco*  
Christopher Zucco - QA Analyst

Date Passed: 30-Jan-2012 Balance: 1128342314

Manufactured under Restek's ISO 9001:2008  
Registered Quality System  
Certificate #FM 80397

### Anexo 3

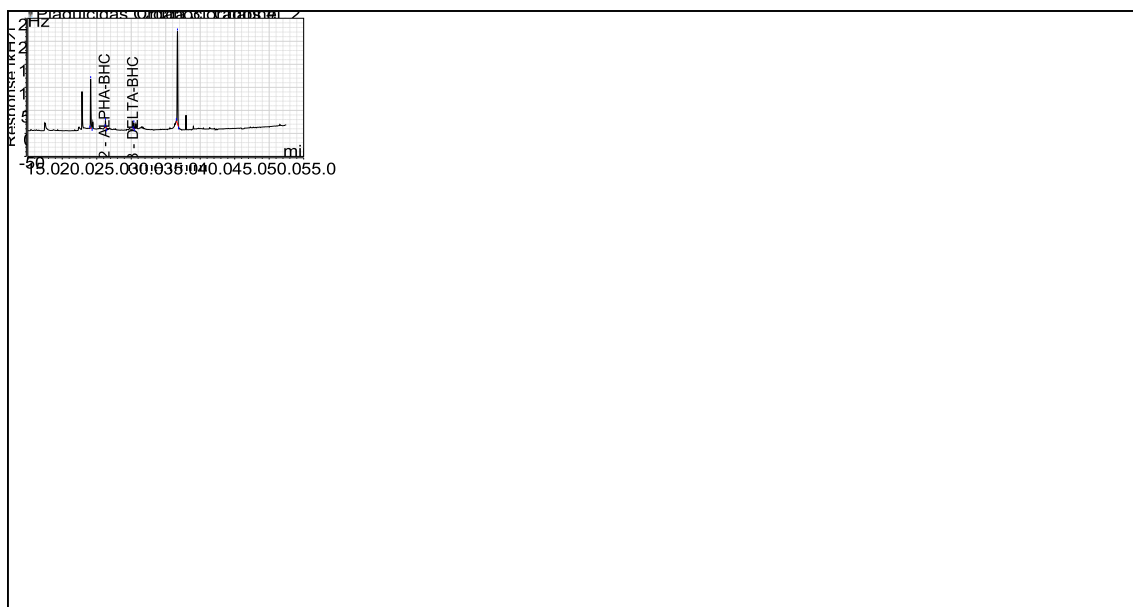
## Cromatogramas obtenidos para las muestras de agua cruda- plaguicidas organoclorados



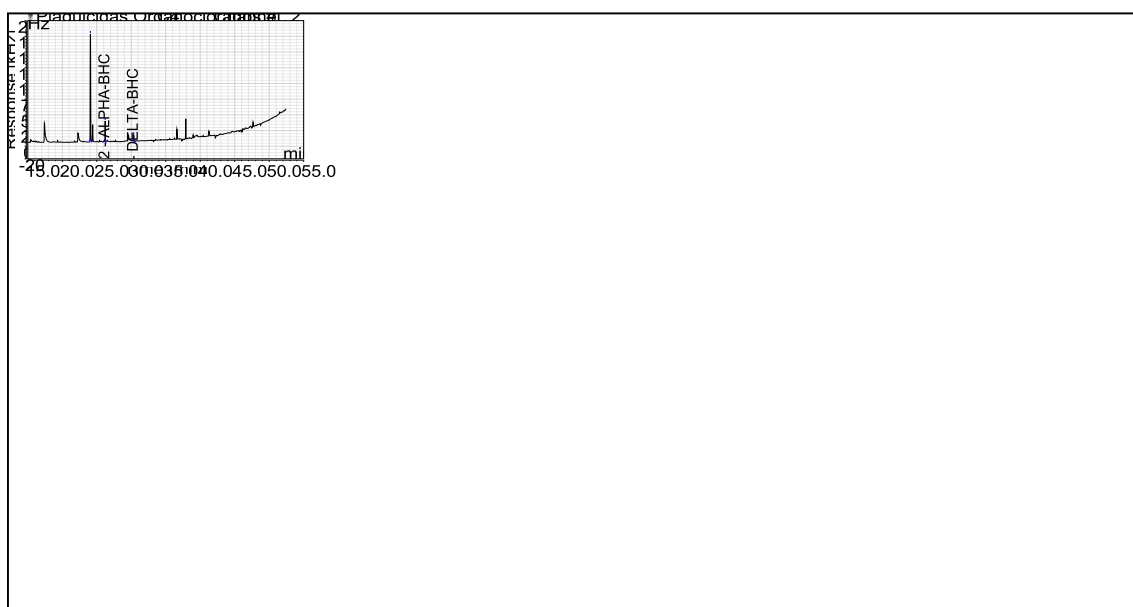
**Figura 21. Cromatograma Muestra N°1 Agua Cruda**



**Figura 22. Cromatograma Muestra N°2 Agua Cruda**

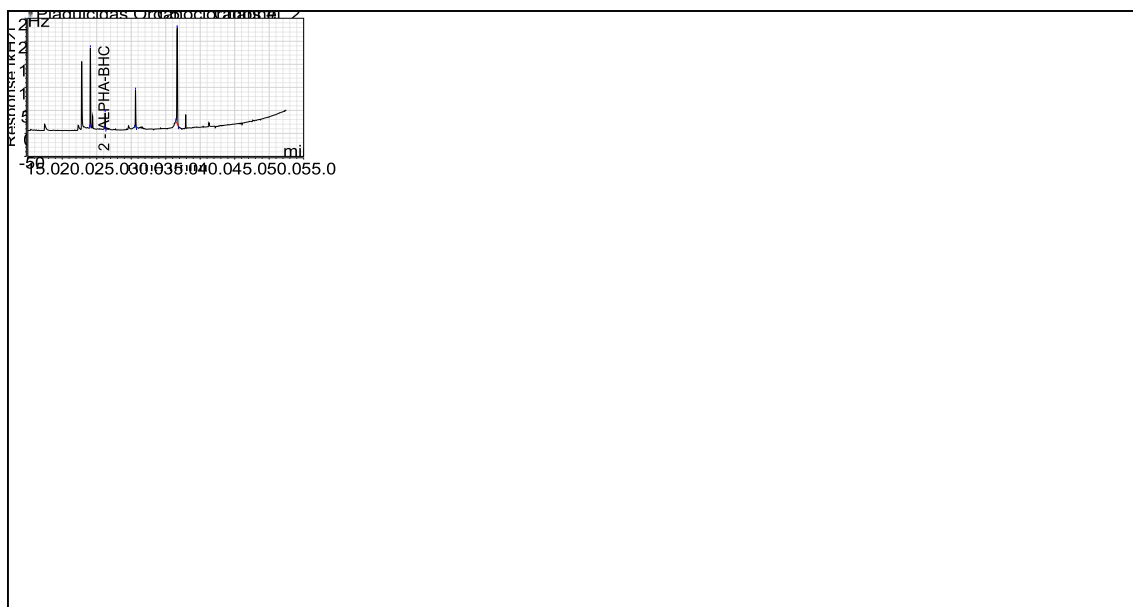


**Figura 23. Cromatograma Muestra N°3 Agua Cruda**

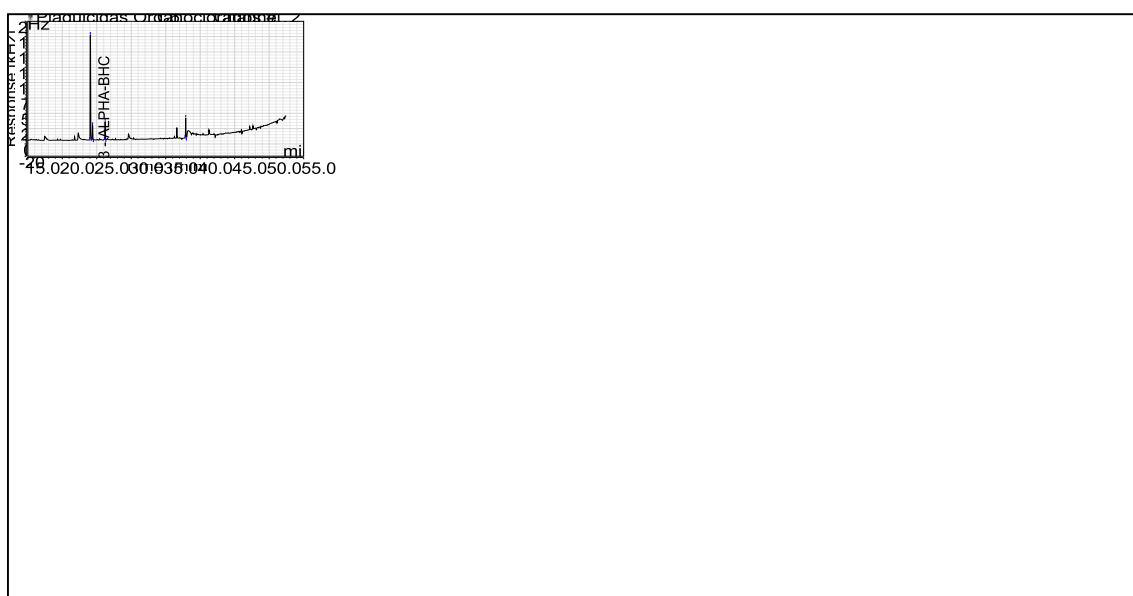


**Figura 24. Cromatograma Muestra N°4 Agua Cruda**





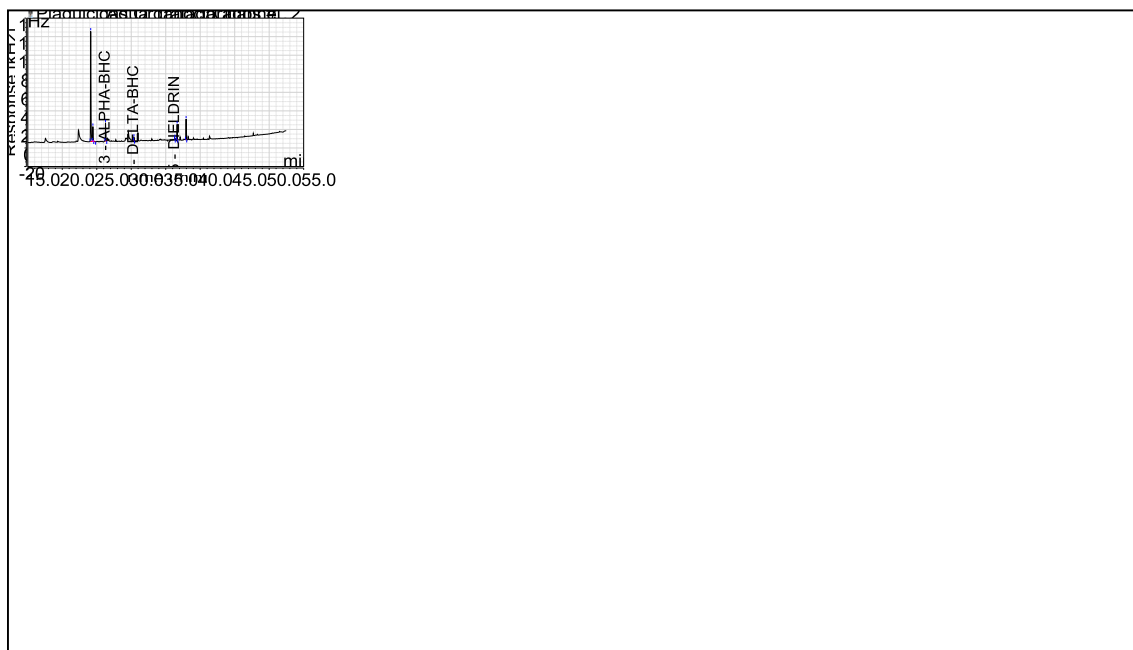
**Figura 25. Cromatograma Muestra N°5 Agua Cruda**



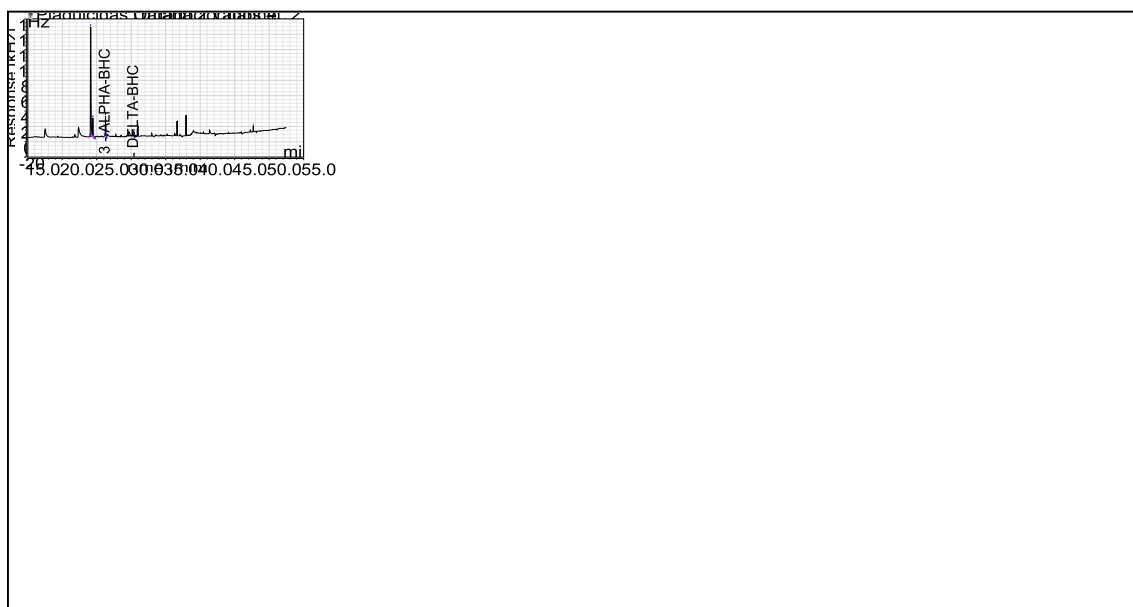
**Figura 26. Cromatograma Muestra N°6 Agua Cruda**

#### Anexo 4

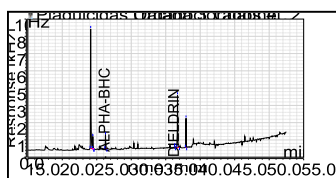
### Cromatogramas obtenidos para las muestras de agua tratada- plaguicidas organoclorados



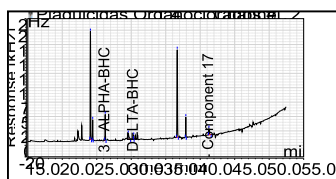
**Figura 27. Cromatograma Muestra N°1 Agua Tratada**



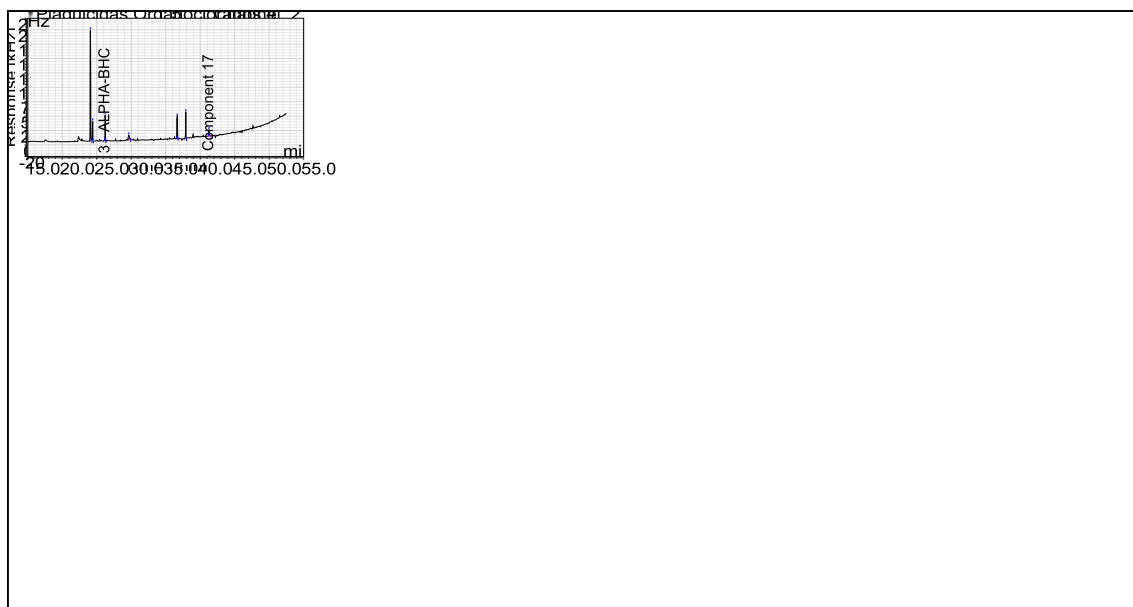
**Figura 28. Cromatograma Muestra N°2 Agua Tratada**



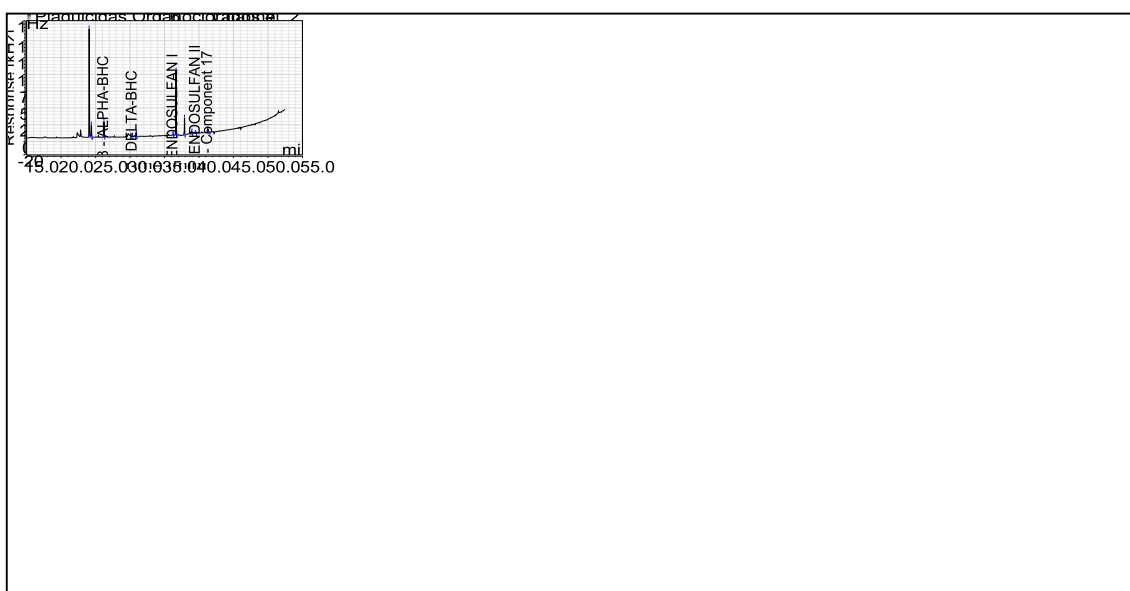
**Figura 29. Cromatograma Muestra N°3 Agua Tratada**



**Figura 30. Cromatograma Muestra N°4 Agua Tratada**

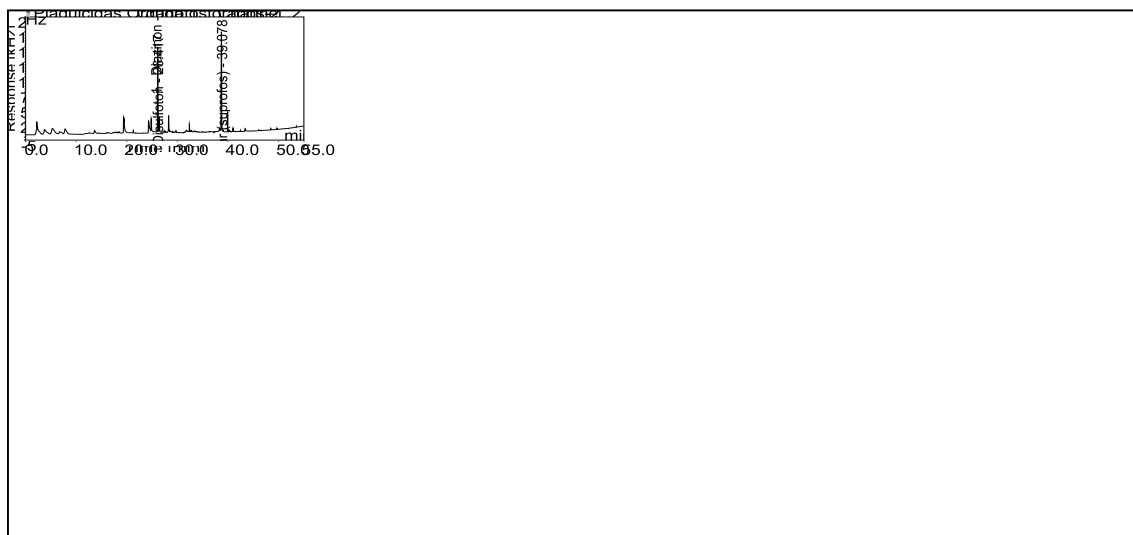


**Figura 31. Cromatograma Muestra N°5 Agua Tratada**

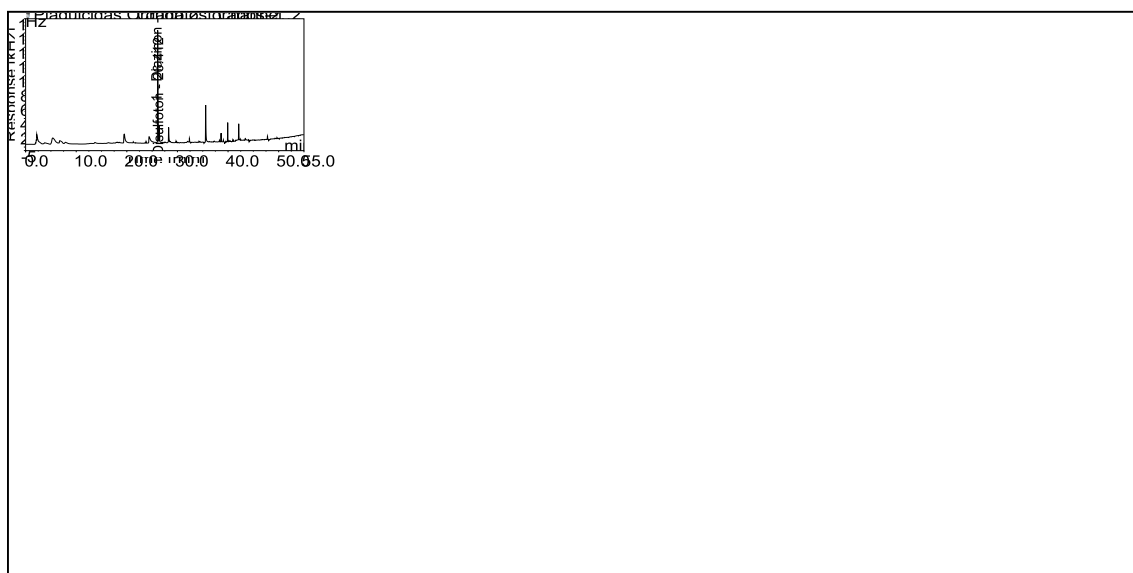


**Figura 32. Cromatograma Muestra N°6 Agua Tratada**

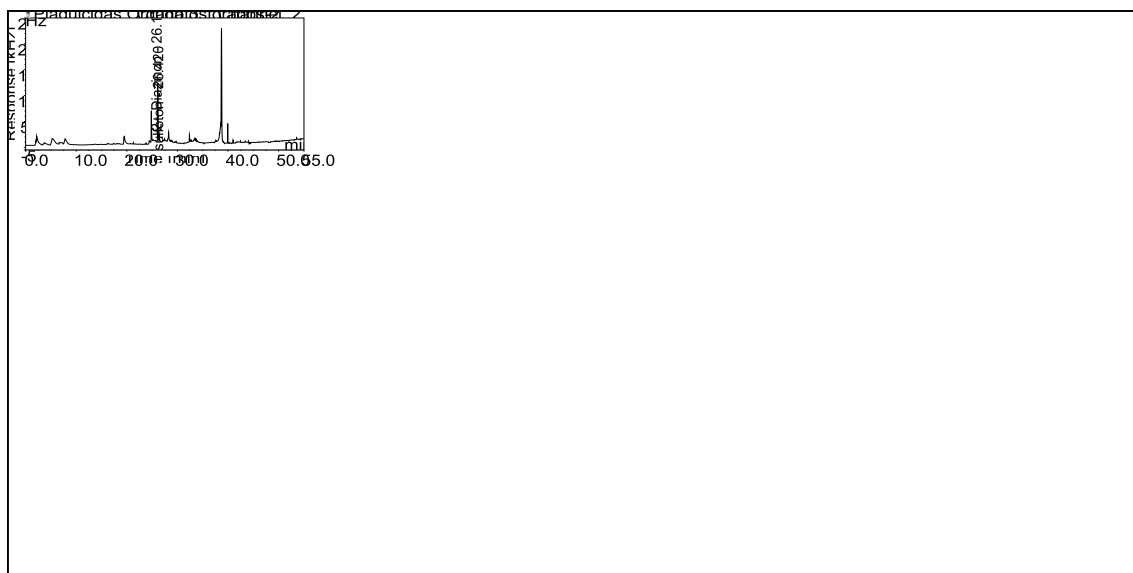
**Anexo 5**  
**Cromatogramas obtenidos para las muestras de agua cruda- plaguicidas organofosforados**



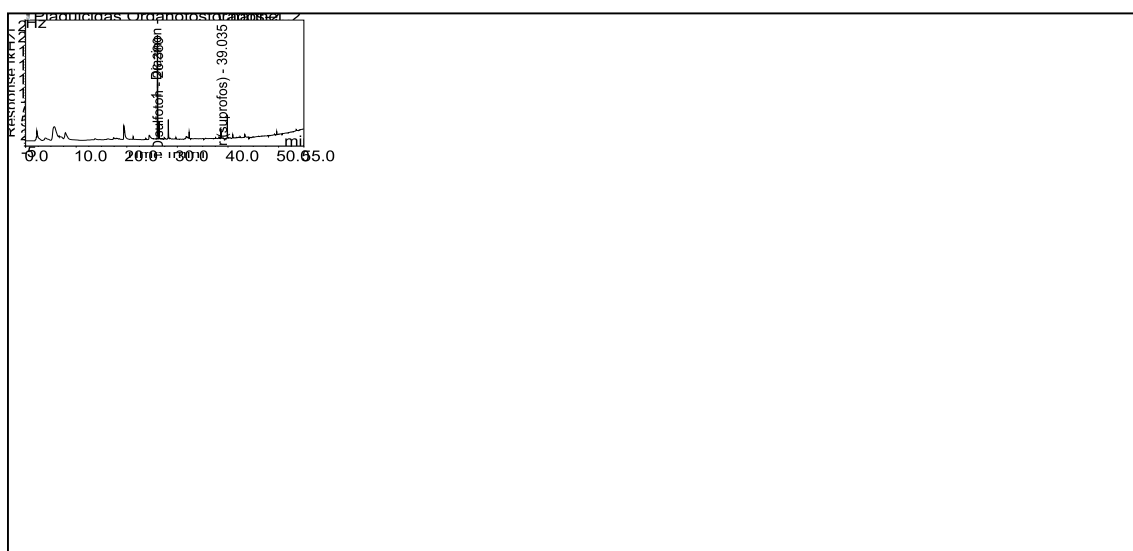
**Figura 33. Cromatograma Muestra N°1 Agua Cruda**



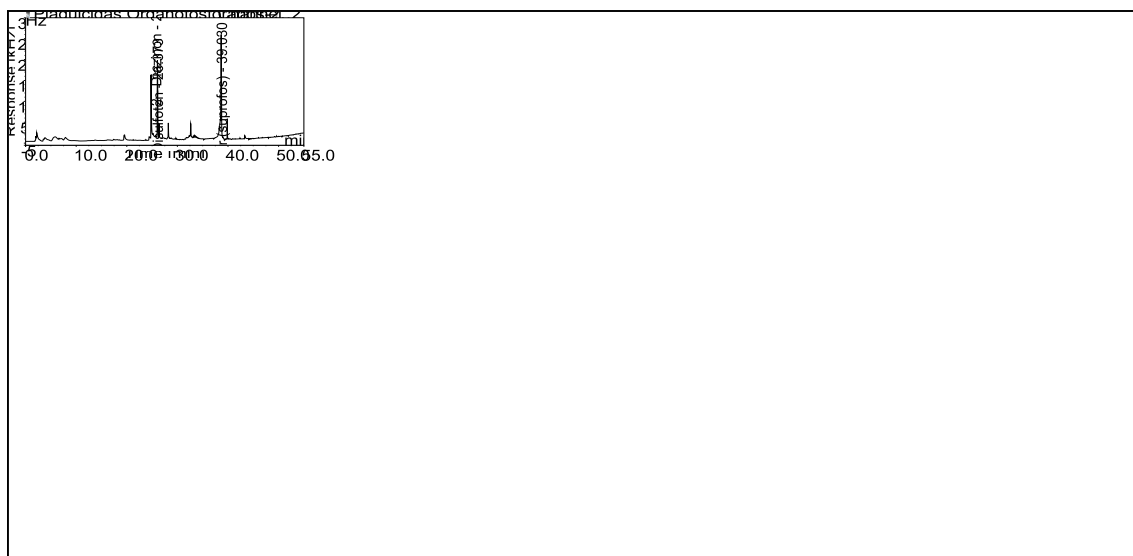
**Figura 34. Cromatograma Muestra N°2 Agua Cruda**



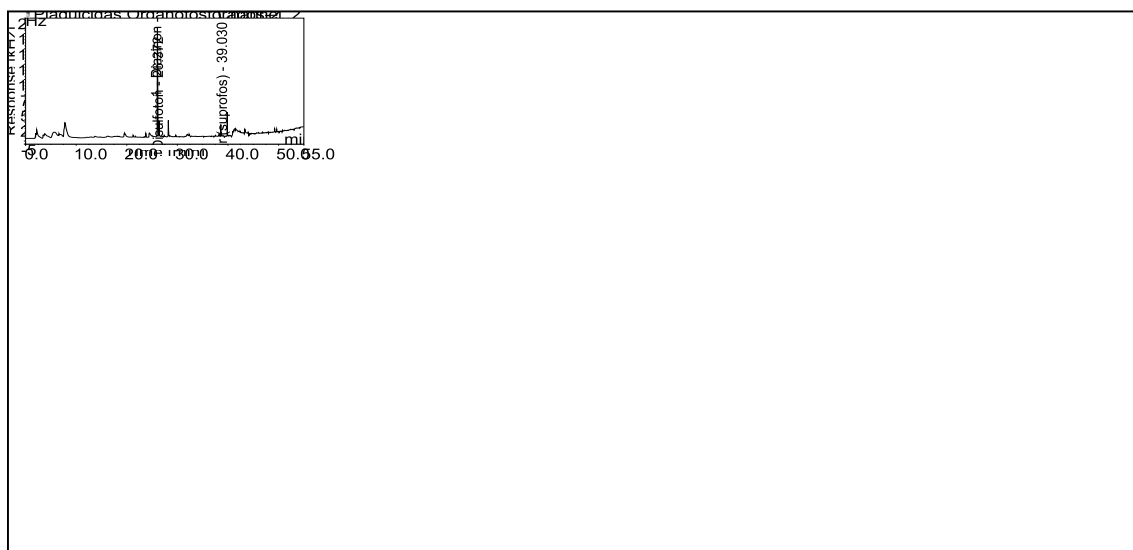
**Figura 35. Cromatograma Muestra N°3 Agua Cruda**



**Figura 36. Cromatograma Muestra N°4 Agua Cruda**

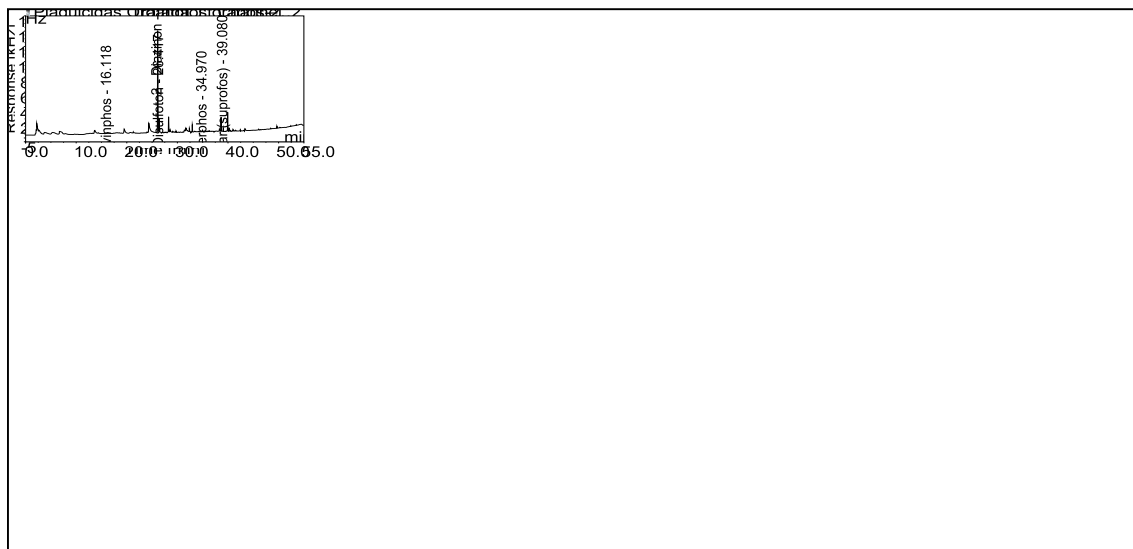


**Figura 37. Cromatograma Muestra N°5 Agua Cruda**

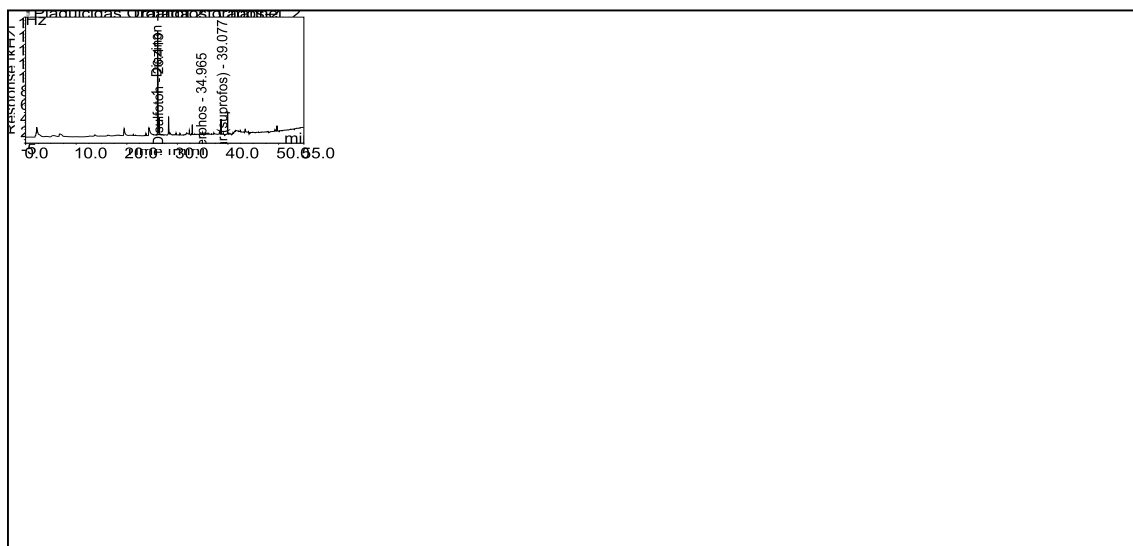


**Figura 38. Cromatograma Muestra N°6 Agua Cruda**

**Anexo 6**  
**Cromatogramas obtenidos para las muestras de agua tratada- plaguicidas organofosforados**

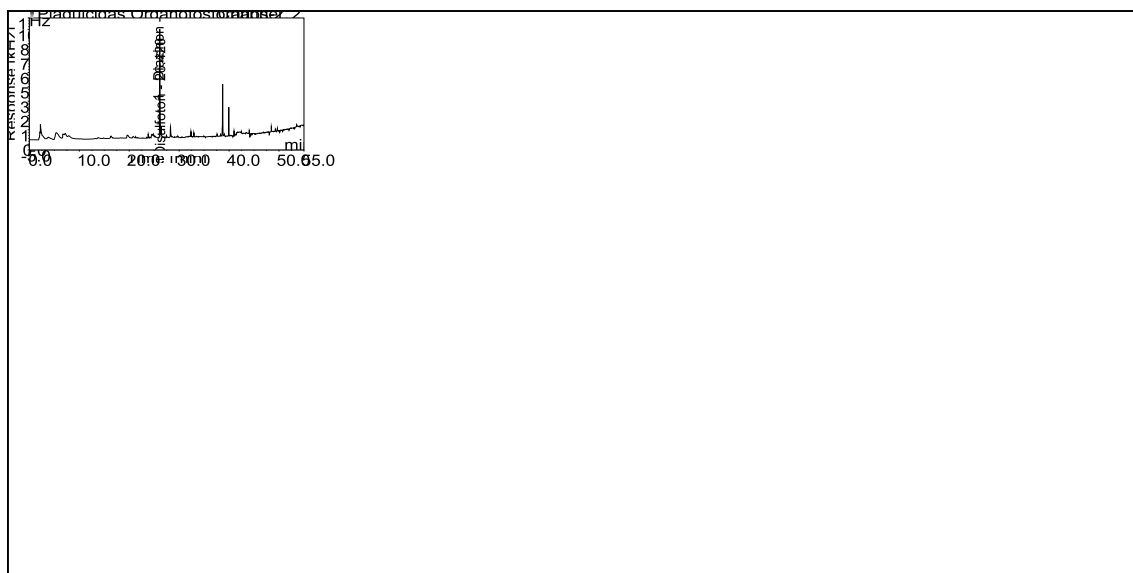


**Figura 39. Cromatograma Muestra N°1 Agua Tratada**

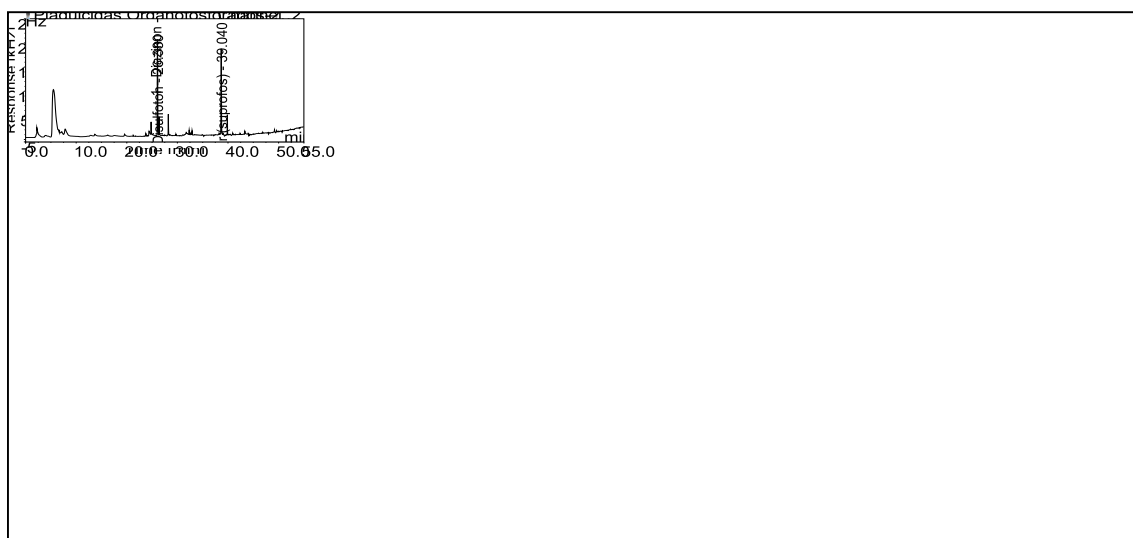


**Figura 40. Cromatograma Muestra N°2 Agua Tratada**

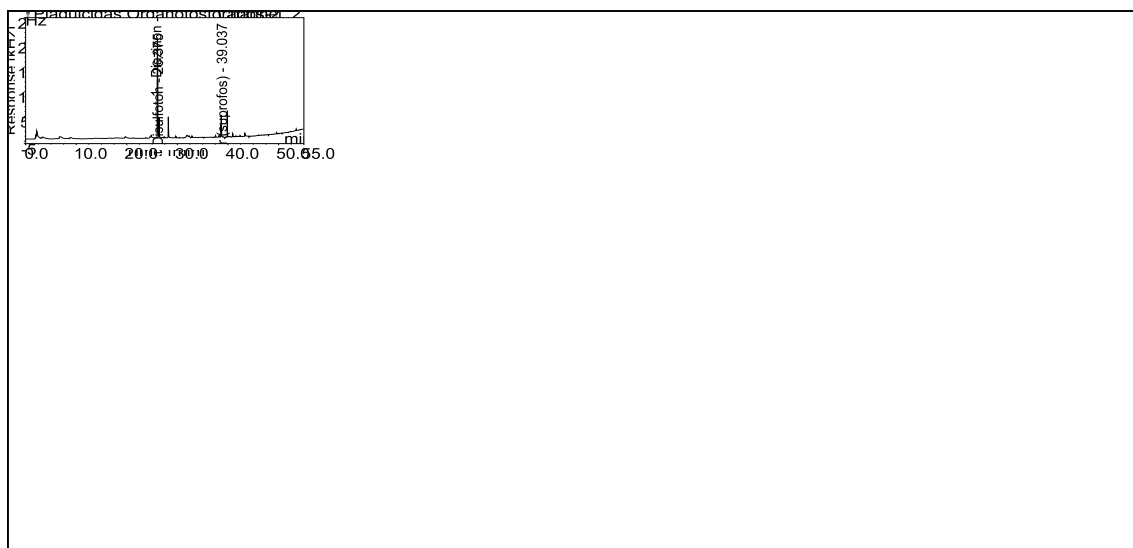




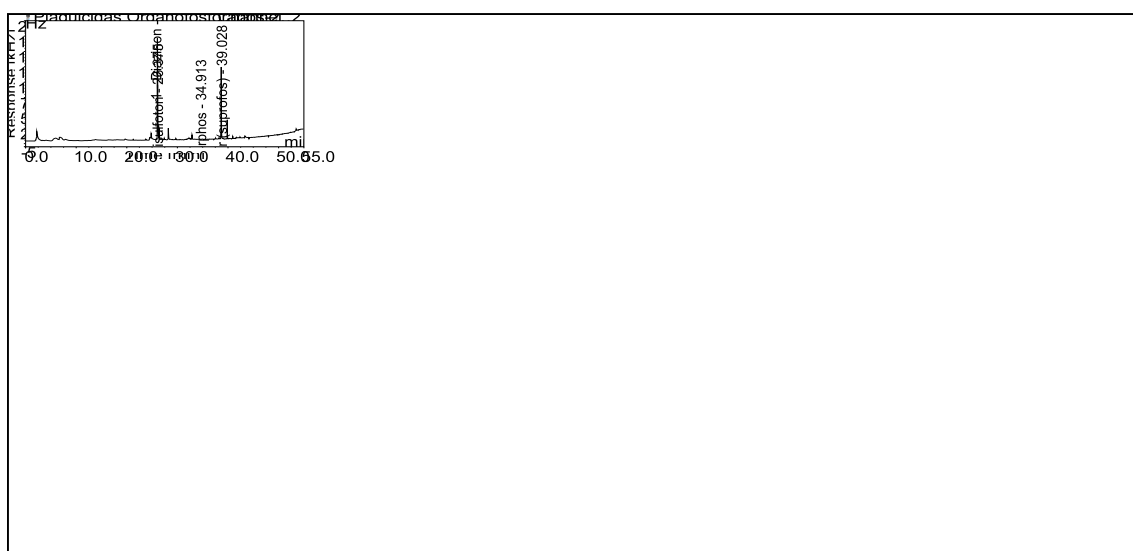
**Figura 41. Cromatograma Muestra N°3 Agua Tratada**



**Figura 42. Cromatograma Muestra N°4 Agua Tratada**



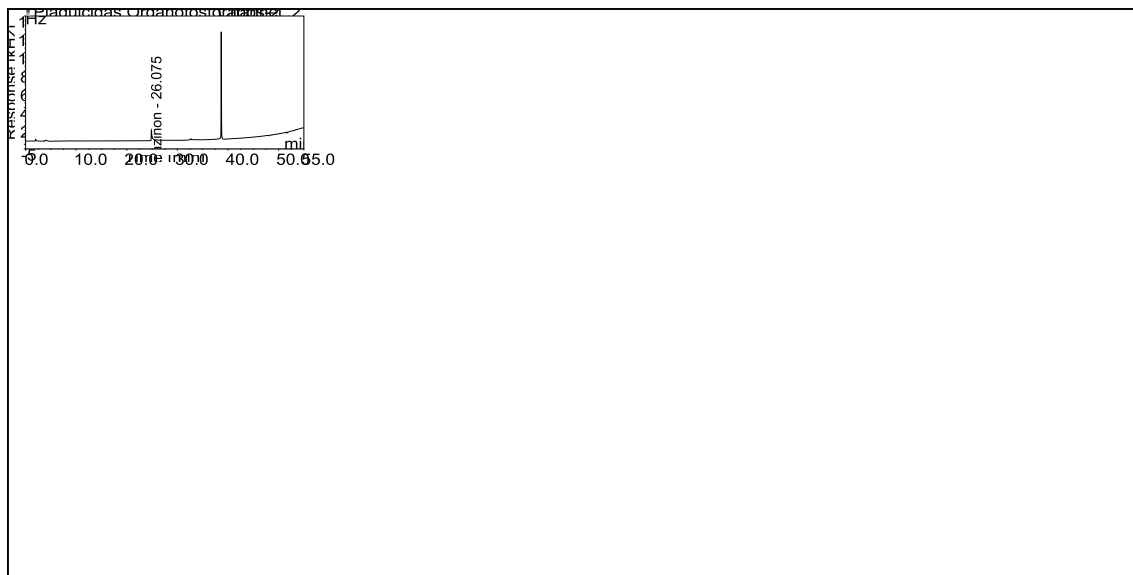
**Figura 43. Cromatograma Muestra N°5 Agua Tratada**



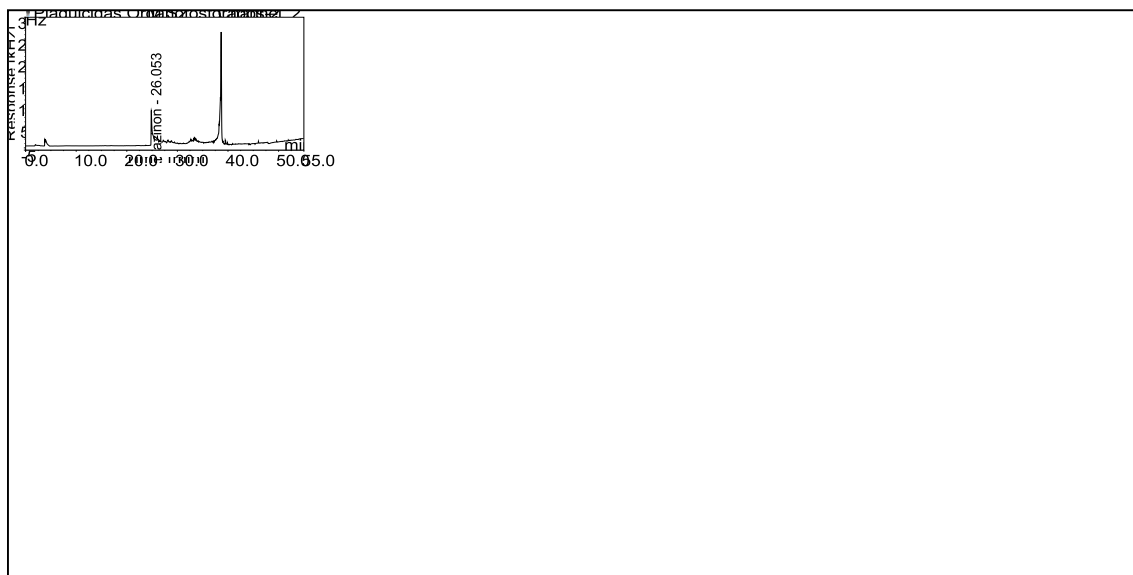
**Figura 44. Cromatograma Muestra N°6 Agua Tratada**

## Anexo 7

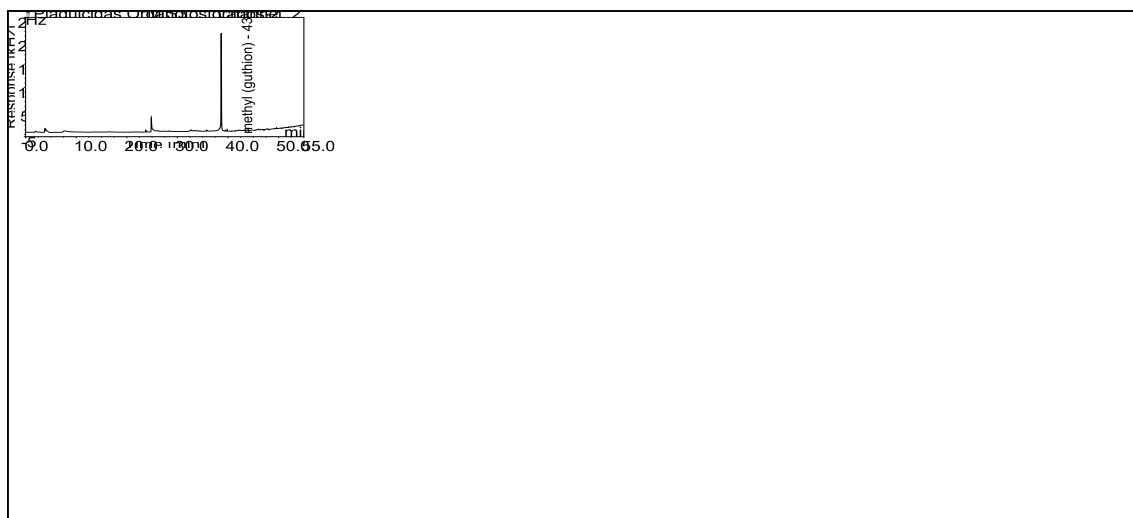
### Cromatogramas obtenidos para las muestras de sedimentos- plaguicidas organofosforados



**Figura 45. Cromatograma Muestra N°1 Sedimentos**



**Figura 46. Cromatograma Muestra N°2 Sedimentos**



**Figura 47. Cromatograma Muestra N°3 Sedimentos**